

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS GEOLOGÍA

PRECIPITACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO Y SU ROL EN CO-PRECIPITACIÓN DE METALES POR MICROBIALITOS DEL SALAR DE ATACAMA, REGIÓN DE ANTOFAGASTA, CHILE.

Memoria para optar al título de Geóloga

Javiera Catalina Araya Cruz

Profesor Guía: Dr. Alexey Novoselov Profesor Co-guía: Dr. Jorge Raschid Osman Naoum Profesor Comisión: Dr. Luis Arturo Quinzio Sinn

Concepción, 2024

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer al financiamiento del proyecto FONDECYT N° 11220128 (ANID) del IR Dr. Jorge Osman Naoum y al Instituto de Geología y Economía Aplicada (GEA) por brindar sus instalaciones y facilitar un espacio seguro para poder trabajar en la Memoria.

Por otra parte, el apoyo del profesor guía Dr. Alexey Novoselov y co-guía Dr. Jorge Osman Naoum, fue fundamental para no perder el ritmo y poder entender nuevos métodos que no había realizado a lo largo de la carrera. Por su gran disposición y buena voluntad estaré siempre agradecida.

Finalmente, a mis padres, por apoyarme y darme su amor inmenso siempre. A mi querida Nonna y Tati, por cada llamada de aliento que me hizo saber que siempre estuvieron atentas a mi carrera y me motivaban a seguir. A Paola, por hacerme sentir en familia en una ciudad que no es la mía, fundamental para finalizar este proyecto. Y a mis compañeras y compañeros que me acompañaron en este camino y me ayudaron a bajar cerros cuando mi miedo me lo impedía.

RESUMEN

El salar de Atacama, ubicado en los Andes centrales de Chile, posee ecosistemas microbianos únicos en condiciones ambientales extremas tales como gran altitud, baja presión de oxígeno, alta radiación solar y alta salinidad. La presente Memoria tiene como objetivo proponer un modelo de mineralización de carbonatos de calcio asociados a microbialitos de cuatro lagunas ubicadas en el salar; Aguas de Quelana, Chaxa, Barros Negros y Puilar, además de dilucidar su rol en la coprecipitación de metales en su estructura cristalina. La precipitación de carbonatos es un ejemplo de mineralización inducida por microorganismos que tiene como función formar un ambiente aislado y protegido donde pueden desarrollarse diversos microorganismos como bacterias y arqueas. Se caracterizaron muestras de tapetes microbianos, estromatolitos, endoevaporitas y sedimentos a través de análisis genómicos, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía óptica e ICP-OES cuyos resultados se analizaron estadísticamente estableciendo relaciones entre filos microbianos y carbonatos de calcio. La principal relación encontrada corresponde al filo Proteobacteria, el cual sería responsable por la precipitación de aragonito en los microbialitos, al liberar calcio de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que permiten su acumulación, aumentar CO₂ por respiración y aumentar pH. Dicho mineral precipita mejor en ambientes no afectados por actividad antrópica en condiciones de salinidad relativamente baja, ya que en condiciones muy salinas se degrada en el microbialito. Se detectó en varios casos, la presencia de níquel y cromo en carbonatos lo cual puede ser explicado por coprecipitación junto con aragonito por aumento de pH y reducción de solubilidad de especies acuosas disueltas de esos metales. Se relaciona este proceso al filo bacteriano Deinococcota debido a que es capaz de producir EPS que acumula estos metales. Este trabajo amplía el conocimiento de los ecosistemas microbianos que habitan los ambientes extremos de los Andes Centrales, fundamental para asegurar su protección y conservación.

ÍNDICE DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	iii
1. INTRODUCCIÓN	
1.1 Planteamiento del problema	
1.2 Objetivos	11
1.2.1 Objetivo general	11
1.2.2 Objetivos específicos	11
1.3 Ubicación y accesos	
1.4 Clima	
2. MARGO GEOLÓGICO	
3. MARCO TEÓRICO	
3.1 Microbialitos	
3.2 Precipitación de carbonatos de calcio	
3.2.1 Precipitación biótica	
3.2.2 Precipitación abiótica	
4. METODOLOGÍA	
4.1 Análisis de laboratorio	
4.1.1 Análisis metagenómico	
4.1.2 Difracción de rayos X	
4.1.3 Microscopía óptica automatizada SIAMS	
4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)	
4.1.5 Espectrometría de emisión óptica de plasma ICP-OES	
4.2 Modelo geoquímico	
4.3 Análisis estadístico	
5. RESULTADOS	
5.1 Análisis genómico	
5.2 Caracterización de muestras	
5.3 Análisis estadístico multivariable	
5.3.1 ACP	
5.3.2 Correlación Spearman	
5.3.3 Modelos GAM	

6.	DISCUSIÓN	
	Precipitación de aragonito	
	Precipitación de calcita magnesiana	54
	Coprecipitación de metales con CaCO ₃	
7.	CONCLUSIÓN	59
8.	REFERENCIAS	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación área lagunas de estudio. 12
Figura 2. Mapa de la cuenca del salar de Atacama, que muestra muestra subambientes
deposicionales y características estructurales de fallas y pliegues. En azul se delimita área de
lagunas de estudio. (Tomado y modificado de Boschetti et al., (2007)) 15
Figura 3. Sitios de recolección de muestras en lagunas respectivas
Figura 4. Esquema de bloques representados en PHREEQC. 27
Figura 5. Ejemplo de ingreso de datos en PHREEQC visualizados en la interfaz Notepad++ para
Laguna Chaxa. Temp: temperatura. El valor 1.0 usado para oxígeno, carbono significa que la
muestra está en equilibrio con dichos elementos de acuerdo a la información a la derecha de cada
elemento: para oxígeno y carbono se usan valores atmosféricos
Figura 6. Datos ingresados en módulo EQUILIBRIUM PHASES
Figura 7. Datos entrada módulo KINETICS y RATES. Las constantes cinéticas están dadas por
base de datos de Palandri & Kharaka, (2004)
Figura 8. Datos ingresados para modelo de transporte
Figura 9. Comunidades microbianas por filo bacteriano promedio presente en el total de muestras
de las cuatro lagunas
Figura 10. Sección transversal de microbialitos de diferentes lagunas del Salar de Atacama con
sus respectivos códigos de muestra. a) tapete microbiano de laguna Puilar; b) Estromatolito de
laguna Puilar; c) tapete microbiano de laguna Puilar; d) y e) estromatolitos de laguna Chaxa; f)
Endoevaporita de laguna Barros Negros; g), h) e i) tapetes microbianos de laguna Aguas de Quelana
Figura 11. Aragonito observado con SIAMS para muestra HA-2. Der: RL, Izq: TL
Figura 12. Microfotografías SEM. a) Aragonito+Ni en Yeso+Mn en muestra QL-3. b) Aragonito
fibroso/esqueletal en muestra SPL-3. c) Aragonito en EPS en muestra SPL-3. d) Aragonito en
muestra HA-3
Figura 13. Gráfico de variables del análisis de componentes principales (ACP) realizado en
Rstudio. En azul se detallan variables suplementarias
Figura 14. Correlograma realizado con el método Spearman. 39
Figura 15. Modelos GAM para Proteobacteria vs variables de interés (Aragonito analizado con
DRX, Calcio, Carbonato de calcio, Cristalinidad en porcentajes)
Figura 16. Modelo GAM realizado en Rstudio para a) Deinococcota vs Aragonito+Ni y b)
Deinococcota vs Aragonito+Cr
Figura 17. Modelos GAM realizados en Rstudio para filos potencialmente relacionados a calcita
magnesiana
Figura 18. Modelo GAM para filo Firmicutes y Aragonito obtenido con técnica SEM
Figura 19. Diagramas de bigotes para aragonito y calcita magnesiana analizados con DRX para
cada laguna en orden decreciente de mineralización (TDS)
Figura 20. Diagrama Pourbaix para aragonita y pirita principalmente. Los Bloques representan el
modelo generado en PHREEQC en que los bloques superiores permiten condiciones para
desarrollo de Cyanobacteria, mientras que en la interfaz de Fe2+ y Fe3+y de pirita. Finalmente se
ejemplifica rol de Desulfobacterota en la producción de pirita en zona más anóxica o de transición.

Figura 21. Calcita magnesiana en comparación con valores de Mg/Ca	. 55
Figura 22. Diagrama Pourvaix para Níquel. Modificado de Nieminen et al., (2007)	. 57
Figura 23. Diagrama Pourvaix para Cromo. Modificado de Maronezi et al., (2019)	. 58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Grupos funcionales de microorganismos de acuerdo con sus vías metabólicas y sus
respectivas reacciones químicas que participan en la precipitación de carbonatos (Dupraz &
Visscher, 2005)
Tabla 2. Resumen observaciones derivadas de SIAMS, DRX, SEM-EDS e ICP-OES para cada
laguna y su tipo de muestra siendo aquellas que contienen una 'S' en su nombre muestras de sustrato
Tabla 3. Contenido mineral según técnica analítica en las distintas muestras. QL: Aguas de
Quelana, SQL:Sustrato Aguas de Quelana, BRN: Barros Negros, SBRN: Sustrato Barros Negros,
HA: Chaxa, SHA: Sustrato Chaxa, PL: Puilar y SPL: Sustrato Puilar
Tabla 4. Resumen resultados prueba estadística para correlación de Spearman según bacterias y
mineralogía o especie química de interés 40
Tabla 5. Parámetros físico-químicos de lagunas
Tabla 6. Resultados concentración magnesio y calcio total para las cuatro lagunas: Chaxa (HA),
Barros Negros (BN), Aguas de Quelana (QL) y Puilar (PL) 48

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Coordenadas para muestras en los 11 sitios de muestreo. Se agrega una 'S' a la muestra
que pertenece a sedimento
Anexo 2. Base de datos generada a partir de análisis de laboratorio. A) Se detallan técnicas
analíticas para la obtención de cada mineral b) proporciones porcentuales de filo de bacterias para
cada muestra
Anexo 3. Resultados análisis de EPS por muestra 70
Anexo 4. Parámetros en Agua superficial para cada Laguna determinados con Standard Methods
for the examination of water and waste water 23th Edition 3114 B por el centro de ciencias
ambientales EULA
Anexo 5. Datos físico-químicos de temperatura y pH. La diferencia de temperatura es debido a la
nora de medición, normalmente debiese hacerse a medio día (15°C)72
Anexo 6. Correlograma completo con método de Spearman. Desarrollado en Rstudio
nora de medición, normalmente debiese hacerse a medio día (15°C)

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema

La Memoria se enmarca en el proyecto FONDECYT iniciación 'Impact of environmental and anthropogenic factors on microbialites from the coasts of Laguna La Brava and Laguna Interna, Salar de Atacama, Chile' que tiene por objetivo estudiar microbialitos, estructuras organosedimentarias formadas por la actividad metabólica microbiana que provocan la precipitación y acreción de ciertos minerales, principalmente carbonatos, sulfatos y silicatos, y su relación con el ambiente geológico: cómo influyen las condiciones climáticas y geoquímicas. En particular, el área de estudio se ubica en la cuenca evaporítica del salar de Atacama, Región de Antofagasta, Chile, estudiándose cuatro lagunas hipersalinas del salar: Puilar, Chaxa, Barros Negros y Aguas de Quelana. Los microbialitos producen una amplia variedad de minerales de carbonato cuyo grado de litificación depende del equilibrio entre la disolución y precipitación, como resultado de interacciones biológicas y ambientales.

Dentro de los avances del proyecto, se recolectaron muestras tanto de microbialitos como de sustrato de las lagunas, de las que se obtienen resultados porcentuales de determinados filos de bacterias y otros microorganismos, sin embargo, la Memoria se enfoca en el primer grupo. Las muestras fueron analizadas con técnicas de microscopía, espectrometría y difracción de rayos X, obteniéndose mineralogía, en particular, diversas formas de precipitación de carbonato de calcio (CaCO₃), predominando las fases de aragonito y calcita magnesiana.

Esta Memoria busca esclarecer las condiciones fisicoquímicas que provocan la precipitación de estos minerales a través de microorganismos, determinando la interacción de la solución salina de las lagunas con los resultados metabólicos microbianos.

La hipótesis plantea el rol microbiano como principal agente precipitador de minerales de carbonato de calcio al producir enzimas que catalizan estos procesos o al actuar como núcleos de cristalización en condiciones que no son favorables para ello y el tipo de mineralogía dependerá de las condiciones físico-químicas del entorno.

Además, la presencia de metales en la estructura organomineral, como níquel y cromo en aragonito supone un desafío de investigación al determinar las circunstancias y procesos geoquímicos bajo los que formarían parte de carbonatos de calcio.

Estos procesos son importantes de entender, ya que el salar de Atacama es un ambiente extremo y único al ubicarse en el desierto más árido del mundo, en el que los microorganismos que se desarrollan en él tienen un papel importante en la evolución del depósito evaporítico, que actualmente está siendo explotado para la extracción de Litio en la zona sur por grandes empresas como Sociedad Química y Minera de Chile (SQM), lo que resulta en la alteración del ecosistema y de los procesos geológicos que en él ocurren, siendo relevante entender la formación geoquímica de éstos. Actualmente el estudio de microbialitos permite establecer relación con los especímenes fósiles y así entender cómo se comportan frente a cambios en sus condiciones ambientales, que hoy en día tiene especial relación con el cambio climático.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Diseñar un modelo de mineralización carbonática asociada a microbialitos de cuatro lagunas ubicadas en el salar de Atacama y dilucidar su rol en la coprecipitación de metales en su estructura.

1.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar minerales de carbonato de calcio en microbialitos de lagunas del salar de Atacama.
- Establecer relaciones entre los microorganismos y sus respectivos procesos metabólicos responsables de la mineralización biogénica.
- Crear un modelo geoquímico para caracterizar la precipitación de minerales por parte de microbialitos.
- Explicar el proceso de coprecipitación de elementos metálicos asociado a carbonatos de calcio.

1.3 Ubicación y accesos

El área de estudio se emplaza en el salar de Atacama, ubicado en el centro oriente de la Región de Antofagasta, Chile, con latitud 23°29' S y longitud 68°14'W a 2.400 m s.n.m en pleno desierto de Atacama. En particular, se encuentra en la Reserva Nacional de los Flamencos a unos 160 km al NE de la ciudad de Antofagasta y a unos 40 km al sur del pueblo de San Pedro de Atacama.

Se subdivide en cuatro lagunas hipersalinas ubicadas en él: Aguas de Quelana, Puilar, Chaxa y Barros Negros, en que la primera pertenece al sistema hidrológico homónimo y las últimas tres se encuentran interconectadas bajo al sistema hidrológico Soncor. Se puede acceder a través de la ruta 23-CH, hasta interceptar al oeste con ruta B-373 para visitar lagunas Puilar, Chaxa y Barros Negros o hacia al sur por la ruta B-355 para acceder a Aguas de Quelana (Figura 1).



Figura 1. Ubicación área lagunas de estudio.

1.4 Clima

El clima en el salar de Atacama es muy árido con una temperatura promedio anual de 14°C con extremos entre 4 y 25°C. Presenta precipitaciones de enero a marzo, concentradas en el verano austral, alcanzan hasta 25 mm/año; sin embargo, la evaporación potencial es de ca. 2.000 mm/año debido a las elevadas concentraciones de radiación solar $(6,3 \times 106 \text{ cal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{dia})$, lo que resulta en un balance hídrico negativo que permite la cristalización/precipitación de sales durante un proceso secuencial de 12 a 14 meses (Cubillos *et al.*, 2018). Es importante destacar que las diferencias de temperatura durante el día y la noche varían ampliamente (del orden de 10°C aproximadamente) y la humedad relativa media es de ca. 50%, con una velocidad de viento que alcanza los 10 m/s a 0,4 m del suelo, generalmente con dirección Oeste (Dorador *et al.*, 2018; Risacher & Alonso, 1996).

2. MARGO GEOLÓGICO

El salar de Atacama está ubicado en el gran Desierto de Atacama comprendido entre los 17° y 28°S de latitud y 69° a 70° W longitud en la frontera occidental de América del Sur, abarcando desde los Andes centrales hasta el Océano Pacífico en el norte de Chile.

El salar de Atacama corresponde a la cuenca sedimentaria con facies evaporíticas más extensa del desierto del mismo nombre, y tiene una superficie de 3.000 km² en que 12,6 km² corresponden a lagunas. Esta cuenca intramontañosa endorreica se formó en el Cretácico temprano como consecuencia de la inversión tectónica del trasarco Mesozoico, pasando de un régimen extensivo a uno compresivo, con márgenes activos (Arriagada *et al.*, 2006; Mpodozis *et al.*, 2005). Está compuesta por depósitos de sedimentos clásticos y evaporíticos depositados desde el Mioceno superior a la actualidad (Dorador *et al.*, 2018; Salas *et al.*, 2010).

Situado en la cuenca Preandina, el salar de Atacama está delimitado al oeste por el cordón montañoso de la Cordillera Domeyko, compuesto por ignimbritas riolíticas y lavas de composición basáltica a andesítica del Carbonífero tardío al Pérmico temprano. A esta litología la intruyen localmente plutones de composición granítica tanto del Paleozoico al Triásico como del Paleoceno al Eoceno (Mpodozis *et al.*, 2005). El salar también está delimitado al oeste por el Llano de la Paciencia y la Cordillera de la Sal, una formación alargada que comprende domos de yeso y sales de un antiguo salar de edad Terciaria. Luego, limita al sur por el Cordón de Lila, compuesto por rocas volcanosedimentarias del Paleozoico al Triásico e intruído por plutones del Mesozoico. Al este por la Cordillera Occidental, que corresponde a estratovolcanes andesíticos e ignimbritas riolíticas (Tapia *et al.*, 2018). y al norte por depósitos deltaicos de los ríos San Pedro y Vilama, los afluentes superficiales del salar de Atacama (Figura 2) (Boschetti *et al.*, 2007; Dorador *et al.*, 2018; Salas *et al.*, 2010).



Figura 2. Mapa de la cuenca del salar de Atacama, que muestra muestra subambientes deposicionales y características estructurales de fallas y pliegues. En azul se delimita área de lagunas de estudio. (Tomado y modificado de Boschetti *et al.*, (2007))

En los ambientes evaporíticos la pérdida de agua de un fluido tipo salmuera es mayor a su flujo de entrada y junto a altas tasas de evaporación, depositan sales evaporíticas. Se ubican en topografías que les permiten acumular volúmenes suficientes de agua superficial durante un largo período de tiempo, y su composición química depende de la erosión de litologías provenientes de aguas de la cuenca de drenaje circundante (Warren, 2010).

El orden de precipitación de las facies evaporíticas sigue una secuencia de solubilidad creciente, los primeros minerales en precipitar son carbonatos alcalinotérreos (Mg-Calcita, dolomita, o aragonito dependiendo de la relación Mg/Ca del fluido inicial) (Warren, 2010), seguidos de sulfatos y cloruros.

El salar posee una depresión central o núcleo, en que la densidad de las salmueras es mayor, compuesta por una corteza de halita (NaCl) de 1.100 km² de superficie y 1.000 m de espesor

promedio, rodeada por una zona marginal formada por limo salino de 2.000 km² de superficie junto con carbonato, yeso y sedimentos siliciclásticos (Figura 2). Su núcleo en profundidad, especialmente en el sector noreste, posee facies sedimentarias intercaladas con tobas e ignimbritas como prolongación de las formaciones volcánicas de los Andes. (Boschetti *et al.*, 2007; Risacher & Alonso, 1996; Salas *et al.*, 2010). Y, en la zona comprendida entre las estribaciones montañosas orientes y las facies evaporíticas se desarrollan potentes abanicos aluviales no consolidados (Salas *et al.*, 2010). Como se observa en la Figura 2, la ubicación de las lagunas de estudio comprende el núcleo y la zona marginal del salar.

En general, la cuenca posee tres tipos de cuerpos de agua: manantiales de agua dulce y salinos, lagunas salinas y ríos en la zona noroeste (Dorador *et al.*, 2018), provocando que la distribución de las facies no sea concéntrica respecto del depocentro del salar mismo. Los componentes disueltos provienen de la alteración de litologías volcánicas que aportan metales como K, Li, Mg, B y en menor proporción Ca y Na, mientras que la redisolución de antiguas sales aporta importantes cantidades de Na, Cl, Ca y SO4 en las aguas más salinas, siendo las salmueras del suroeste del núcleo ricas en Ca mientras que las del noreste ricas en SO4. Los primeros componentes iónicos derivan de la evolución de afluencias que disolvieron minerales de Ca de la Cordillera Domeyko y de la Sal, mientras que los segundos provienen de afluencias que lixiviaron azufre volcánico de la Cordillera Occidental (Risacher & Alonso, 1996).

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Microbialitos

Son estructuras organosedimentarias formadas por comunidades de microorganismos bentónicos que por sus actividades metabólicas atrapan sedimentos provocando la precipitación de diversos minerales como carbonatos y sulfatos principalmente, en el proceso conocido como biomineralización (Dupraz *et al.*, 2009). Dichas comunidades forman densas agrupaciones de microorganismos en capas que crecen entre el agua y los sedimentos en ambientes acuáticos, denominados tapetes microbianos, cuyos procesos metabólicos conducen a la precipitación de carbonatos y otros minerales que se acumulan con el tiempo para dar forma a la estructura tridimensional de los microbialitos. Estos últimos se clasifican según su estructura interna siendo los más comunes los estromatolitos (laminados) seguidos de trombolitos (no laminados) (Wade & Garcia-Pichel, 2003). En particular, los estromatolitos son conocidos al ser la evidencia más antigua de actividad biológica en la Tierra, remontándose al Paleo-Arqueano (Jaramillo-Vogel *et al.*, 2023) y poseen una distribución ubicua en todos los continentes (Caumartin *et al.*, 2023), y en diversos contextos geológicos como lagunas alcalinas e hipersalinas, pudiendo soportar condiciones extremas de temperatura, pH y salinidad.

En Chile, se encuentran en ambientes extremos como en lagunas del salar de Atacama, en la Patagonia y Tierra del Fuego. En el primer caso, se reportan estromatolitos formados principalmente por aragonito, calcita y en menor medida, yeso (Vignale *et al.*, 2021).

En el proceso de biomineralización, los microbios alteran la geoquímica de su microambiente inmediato e inducen o influyen en la precipitación mineral. Además, los microorganismos suelen tener superficies con sustancias poliméricas extracelulares (EPS), que consisten en una matriz orgánica (fosfato, carboxilo, hidroxilo, amino) que actúan como agentes nucleantes eficaces, al poseer grupos funcionales aniónicos capaces de unir iones metálicos como Ca²⁺. Cuando los microbios degradan el EPS, se libera Ca²⁺ y precipitan los minerales carbonatados. Este proceso de organomineralización puede resultar en la litificación de los tapetes microbianos, formando así microbiolitos (Dupraz *et al.*, 2009; Farias *et al.*, 2017; Pratt & Riding, 1993).

De acuerdo con Dupraz & Visscher (2005) los tapetes microbianos están compuestos por seis grupos funcionales de microorganismos que participan en la precipitación de carbonatos a través de sus actividades metabólicas que causan un aumento de pH en solución o la concentración de carbono inorgánico disuelto (DIC) (Tabla 1).

Tabla 1. Grupos funcionales de microorganismos de acuerdo con sus vías metabólicas y susrespectivas reacciones químicas que participan en la precipitación de carbonatos (Dupraz &
Visscher, 2005).

Grupo	Características	Reacción química
funcional		
Fotótrofos	Cianobacterias, que, a través de la	$2\text{HCO}_{3}\text{-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow [\text{CH}_2\text{O}] + \text{Ca}\text{CO}_3 + \text{O}_2$
oxigenados	producción de EPS, participan en	
	la captura y unión de sedimento.	
Heterótrofos	Bacterias que obtienen energía de	$[CH_2O] + CaCO_3 + O_2 \rightarrow HCO_3^- + Ca^{2+}$
aeróbicos	la respiración de O2 y C orgánico.	
Fotótrofos	Bacterias moradas y verdes.	$2\text{HCO}_{3} + \text{Ca}^{2+} + \text{HS}^{-} \rightarrow [\text{CH}_2\text{O}] + \text{Ca}\text{CO}_3 +$
anoxigénicos		SO ₄ ²⁻
Heterótrofos	Bacterias sulfato-reductoras	$2[CH_2O] + SO_4^{2-} + OH^{-} + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3 + CO_2$
anaeróbicos	(BSR)	$+ 2H_2O + HS^-$
Principalmente	Bacterias oxidantes de sulfuro	$3HS-+4O_2 + CaCO_3 + HCO_3 - \rightarrow 2[CH_2O] +$
quimiolitótrofas	(SOB)	$Ca_{2^+} + 3SO_4^{2^-}$
Heterótrofos	Degradan compuestos orgánicos	$3[CH_2O] + CaCO_3 + H2O \rightarrow HCO_3^- + Ca^{2+} +$
Fermentadores	complejos en condiciones	C ₂ H ₆ O
	anaeróbicas.	

Los gradientes geoquímicos que provocan estos grupos (Tabla 1), en particular de oxígeno, sulfuro y pH, están sujetos a variación diurna y nocturna debido a la dependencia de los productores primarios (cianobacterias) de la luz, y a la separación espacial entre ellos, que causan diferencias locales en la precipitación de CaCO₃.

Los fotótrofos oxigénicos proporcionan los componentes necesarios para que el sistema funcione, aumentan la alcalinidad de la solución, facilitando precipitación de CaCO₃ por una mayor captación calcio por parte de EPS que alcanza su máximo en esta capa por una mayor fijación de carbono. Junto con las BSR, promueven la precipitación de CaCO₃ en lagos hipersalinos mientras que las bacterias heterótrofas aeróbicas y las oxidantes de sulfuros favorecen la disolución al acidificar el

medio (Zhu & Dittrich, 2016). La variedad de especies dentro de un microbialito depende de características físicas y químicas del medio como luz, temperatura, pH, salinidad y concentración de oxígeno.

La composición microbiana principal reportada en lagunas hipersalinas del salar de Atacama se compone por filos como *Proteobacterias*, *Cyanobacterias*, *Actinobacterias* (aeróbicas), *Bacteroidetes* y *Chloroflexota* (Vignale *et al.*, 2021; Yanez-Montalvo *et al.*, 2020).

3.2 Precipitación de carbonatos de calcio

Los carbonatos representan algunos de los minerales con mayor abundancia en el planeta, y se presentan en diversos ambientes geológicos tales como marinos, lacustres, kársticos, entre otros. La fase mineral más abundante corresponde a los carbonatos de calcio, capaces de captar secuestrar CO_2 de la atmósfera o de respiración de organismos, al utilizarlo como reactante en conjunto con Ca^{2+} , proveniente de la disolución de minerales del entorno (Osman *et al.*, 2021). Su precipitación dependerá de factores abióticos como la temperatura, presión, pH alcalino, la presencia de sitios de nucleación de cristales, concentración de carbono inorgánico disuelto (DIC= CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}) y de iones de calcio.

En general, la sobresaturación en solución provoca la precipitación, la cual se alcanza una vez que el índice de saturación (SI) es mayor a 0,8; detallado en la siguiente fórmula

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{sp}}$$

Donde IAP corresponde al producto de actividad iónica ($[Ca^{2+}]*[CO_3^{2-}]$), mientras que K_{sp} corresponde al producto de solubilidad del polimorfo nucleante de CaCO₃. Por bibliografía se conoce los K_{sp} del aragonito y la calcita a 25°C, siendo estos 10^{-6.19} y 10^{-6.37}, respectivamente (Dupraz & Visscher, 2005). Básicamente, una solución se encontrará sobresaturada si IAP > K_{sp}.

Los precipitados de CaCO₃ existen como carbonato de calcio amorfo (ACC), en fases hidratadas, y como polimorfos que en orden de estabilidad y precipitación decreciente (solubilidad en orden

inverso) son: calcita, aragonito y vaterita. Todos pueden existir en condiciones ambientales. (Seifan & Berenjian, 2019). Luego con aumento de magnesio en solución y como se sustituye con Ca, se puede formar calcita magnesiana. Ciertos carbonatos de calcio pueden poseer altas proporciones de metales alcalinotérreos pesados u otros oligoelementos (Seifan & Berenjian, 2019).

3.2.1 Precipitación biótica

Los carbonatos de calcio pueden ser formados en presencia o ausencia de factores biológicos, dependiendo también de la temperatura y salinidad de la solución.

La producción de estos minerales biogénicos puede ser controlada o inducida biológicamente. En la primera, el individuo realiza un control genético para dirigir la nucleación, crecimiento y localización final del biomineral tanto intra como extracelularmente. Esto ocurre en microorganismos eucariotas y procariotas que forman morfologías minerales consistentes. Bacterias pertenecientes a filos como *Proteobacteria* y *Cyanobacteria* producen, en compartimentos intracelulares, ACC asociados al transporte de carbono o elementos alcalinotérreos a la solución intracelular cambiando su saturación, en condiciones extracelulares que no podría ocurrir (Cosmidis & Benzerara, 2022).

Por otro lado, la mineralización de carbonatos inducida biológicamente (MICP en inglés) los microorganismos procariotas realizan cambios químicos afectando el pH o reacciones redox en el ambiente directo que los rodea como resultado de su actividad metabólica, para facilitar la precipitación extracelular de biominerales sin tener un control orgánico sobre la nucleación o crecimiento de los cristales formados. En general, los minerales producidos a partir de un origen biológico difieren en morfología y mineralogía de aquellos precipitados abióticamente, sin embargo, los primeros poseen ciertas diferencias, por ejemplo, los carbonatos inducidos biológicamente tienen una amplia distribución de tamaños, contrario a los originados de forma controlada.

Simultáneo a MICP puede ocurrir la biomineralización influenciada biológicamente o 'pasiva', en que las EPS de bacterias fotoautótrofas y heterótrofas actúan como superficies de nucleación, como ya se mencionó. Los carbonatos también pueden precipitar en la matriz de EPS si es que existe un

suministro continuo de cationes combinado con alcalinidad local. (Cosmidis & Benzerara, 2022; Zhu & Dittrich, 2016).

En MICP la calcita posee un importante rol en cuanto a la cinética de precipitación y la nucleación heterogénea de CaCO₃. Su presencia en solución acuosa disminuye la barrera de energía libre necesaria para la nucleación y crecimiento de CaCO₃, provocando una evolución en los valores de pH y, por ende, precipitación más rápida y formación de cristales de mayor tamaño con morfologías más irregulares. Además, la calcita promueve la formación de otras fases minerales de carbonato de calcio, como ACC y vaterita, dependiendo también de la concentración de microorganismos presentes (Zehner *et al.*, 2021).

Para comprender el papel de los tapetes microbianos en la precipitación y disolución, es importante determinar la abundancia y actividad metabólica de los grupos funcionales, e incluso de las especies dentro de ellos, ya que son los procesos metabólicos los que determinarán en última instancia la calidad y cantidad de EPS, pH, concentración de Ca²⁺, C, CO₃²⁻, y por tanto el SI de CaCO₃.

3.2.2 Precipitación abiótica

Aunque la actividad microbiana puede desempeñar un papel significativo en la precipitación de carbonatos de calcio en muchos entornos hipersalinos, también se ha observado la precipitación estrictamente abiótica de carbonatos de calcio en ciertos contextos. Por ejemplo, en lagunas hipersalinas como Laguna Negra en la región de Catamarca, Argentina, se ha estudiado la precipitación de carbonatos de calcio en ausencia de una influencia microbiana directa (Farías, 2020).

La precipitación abiótica de carbonatos de calcio puede ocurrir sin la influencia directa de factores bióticos. Si bien necesita de condiciones alcalinas y temperatura óptima para la solubilidad del mineral, también, en lagunas hipersalinas, depende de flujos producto de la mezcla de aguas subterráneas ricas en alcalinidad con las aguas principales del lago ricas en calcio, las que aumentan la saturación de carbonatos, cambiando el equilibrio químico del sistema y desencadenando la precipitación de dichos minerales (Farías, 2020), ya que el agua no puede retener en solución una

cantidad tan alta de estos. A su vez, la difusión de iones como dióxido de carbono desde la atmósfera al agua, aumenta la concentración de iones de HCO_3^- y, por ende, aumenta la saturación de CO_3^{2-} . El aumento de la concentración de $CaCO_3$ junto con partículas en suspensión, proporciona una superficie para la nucleación mineral.

Los carbonatos precipitados en sedimentos lacustres, son de origen biótico, abiótico y detrítico alóctono. Si la contribución inorgánica es menor en la zona profunda, la precipitación biótica es mayor por captación de CO₂, el cual está controlado entre el consumo de este por fotosíntesis y la producción por respiración y disolución (Dupraz & Visscher, 2005).

4. METODOLOGÍA

La presente Memoria consiste principalmente en trabajo de gabinete en base a 18 muestras recolectadas en terreno previo por parte de profesores patrocinantes, las que fueron analizadas en laboratorio, por lo que se mencionarán las técnicas analíticas utilizadas y el trabajo en gabinete que comprende la elaboración de un modelo geoquímico y un análisis estadístico multivariable de ellas, a fin de conocer relaciones y condiciones en que ciertos microorganismos son responsables de precipitar carbonatos de calcio.

4.1 Análisis de laboratorio

Se analizan las muestras para cada laguna; Laguna Chaxa (6), Aguas de Quelana (5), Barros Negros (2) y Puilar (5), recolectadas en 11 sitios de muestreo (Figura 3) cuyas coordenadas y códigos se detallan en Anexo 1.

Estas corresponden a tapetes microbianos, estromatolitos, sedimento y endoevaporitas (tapetes microbianos asociados a costras evaporíticas con estructuras domales) (Anexo 2). A fin de identificar fases minerales se utilizan técnicas analíticas, de forma complementaria, de microscopía, espectrometría y difracción con equipamiento proporcionado por el Instituto GEA de la Universidad de Concepción.



Figura 3. Sitios de recolección de muestras en lagunas respectivas.

4.1.1 Análisis metagenómico

Se seccionó verticalmente aproximadamente 1 cm de cada microbialito utilizando un bisturí estéril. Se extrajo ADN genómico total a partir de 0,25 g de cada muestra utilizando el *Power Soil DNA Isolation Pro Kit* (Qiagen Laboratories, Inc.). Se realizó secuenciación por *Illumina pairedend* según el protocolo utilizado por el Centro de Genómica y Bioinformática de la Facultad de Ciencias de la Universidad Mayor, Chile. Las secuencias recibidas fueron procesadas a través de herramientas bioinformáticas y se les asignó la taxonomía correspondiente a cada una de las muestras.

4.1.2 Difracción de rayos X

Técnica analítica no destructiva que permite la caracterización mineralógica de forma cualitativa y cuantitativa en muestras sólidas inferior a 2 micrones, gracias a la interacción de rayos X de una determinada longitud de onda sobre una sustancia con estructura cristalográfica definida en que la información obtenida de la interacción entre los rayos X y los cristales se basa en la difracción producida por un conjunto de átomos en un arreglo ordenado (Betancourth *et al.*, 2010). Esta técnica es ampliamente utilizada en la caracterización mineral y para este estudio es de especial interés, ya que es capaz de distinguir entre minerales polimorfos. El equipo utilizado es de marca Bruker, modelo D4 Endeavor.

4.1.3 Microscopía óptica automatizada SIAMS

Se utilizó el Analizador de imágenes SIAMS 800, el cual incluye un microscopio óptico, una cámara digital con resolución de 5 Mp, una mesa automatizada acoplada a un bloque de control y un computador con software especializado para la obtención de imágenes de alta resolución. Este equipamiento crea mosaicos de fotos microscópicas con aumento de 10x y 50x, con luz reflejada, transmitida y con o sin polarizador y permite analizar tamaño de grano, fase, entre otros.

4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

Para identificar morfología, y textura de la superficie de los minerales, se utiliza equipo Tescan que consiste en un microscopio electrónico de barrido SEM, que, junto con espectrometría de dispersión de energía (EDS) permite identificar elementos químicos. La imagen que genera es por la interacción de un haz de electrones que "barre" cierta área sobre la superficie de la muestra, y que luego son convertidos en diferentes tonos en función de su intensidad. Esta técnica se complementa con las ya mencionadas, puede observar con mayor detalle los minerales de bajo límite de resolución y estimar de manera semicuantitativa sus composiciones químicas, fijándose en granos minerales complejos. Esto es de gran importancia ya que entrega resultados sobre la composición mineralógica y de sus elementos menores permitiendo establecer dónde se alojan, a

partir de microfotografías, espectros de elementos y sus tablas de composición, porcentajes de peso y atómicos, sin embargo, no es capaz de distinguir entre polimorfos.

4.1.5 Espectrometría de emisión óptica de plasma ICP-OES

La espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, en inglés) permite el análisis cuantitativo multielemental en compuestos químicos. Consiste en generar espectros de emisión atómicos que son dispersados por una red de difracción, que, al ser identificados por un detector de luz, se miden según la intensidad de sus líneas, que es directamente proporcional a la concentración del elemento. Esta técnica cuantifica la muestra, que es disuelta, identificando con gran precisión los elementos de interés para este trabajo, como CaCO₃, Ca y Mg. El equipo utilizado es de la marca y modelo Agilent Technologies 5110 con introducción automática de muestra SPS-4 que permite alcanzar límites de detección de hasta partes por billón (ppb). Esta técnica se considera uno de los métodos más confiables en relación con SEM, DRX y SIAMS.

4.2 Modelo geoquímico

Se realizan modelos de especiación y cálculos de índices de saturación a través del software PHREEQC versión 3, con lenguaje de programación C++ (Parkhurst & Appelo, 2013) que permite el cálculo de minerales disueltos, para luego determinar la composición química del sistema geoquímico, dando como resultado las fases sólidas precipitadas y la composición de las soluciones presentes en el sistema. Esto se aplica a cada laguna con sus respectivos datos fisicoquímicos de sus aguas determinados en avances previos del proyecto detallados en Anexo 4 y 5.

Los modelos de especiación sirven para determinar fenómenos que afectan los sistemas acuosos al interactuar con su entorno y consisten en una distribución de especies químicas posibles, tanto neutras como iónicas, para cierta composición química ingresada, cuya concentración en este caso, tiene una medida de concentración molar en peso de agua (mol/kgw), bajo condiciones fisicoquímicas definidas como temperatura, presión, pH, equilibrios químicos para ciertos gases atmosféricos como CO₂ y O₂, y potencial rédox (pe), el cual es calculado por el mismo programa

en función de la temperatura y pH. En el modelo se indica para cada especie, la molalidad, actividad, logaritmo del coeficiente de actividad (parámetro que relaciona molalidad y actividad) y volumen molar (cm3/mol) para cationes y aniones simples de un solo elemento.

Las soluciones se definieron a partir de sus iones mayoritarios, pH y temperatura en el módulo SOLUTION y con el uso de la base de datos termodinámica Lawrence Livermore National Laboratory (Llnl), que contiene ecuaciones químicas que representan las reacciones químicas de cada ion y mineral, su constante de equilibrio, y la dependencia de ésta con la temperatura. También se puede incluir información de otras bases de datos como Thermoddem, que permite distinguir entre minerales primarios y secundarios (Blanc *et al.*, 2012).

El modelo se basa en los datos físico-químicos de laguna Chaxa postulados en 6 bloques que simulan la interacción entre agua y microbialito (Figura 4).



Figura 4. Esquema de bloques representados en PHREEQC.

En primer lugar, se considera un bloque 0 (Figura 5) que simboliza una capa delgada en superficie en contacto con la atmósfera donde ocurre recarga de gases, seguido de un bloque que representa el agua superficial de la laguna, donde difunden gases. Los bloques 2 a 5 representan el agua de poros en microbialitos, con composición similar a laguna. Y, finalmente el bloque 6 representa el flujo de agua que circula en el centro del microbialito, con flujos gaseosos en condiciones reducidas, siendo HS^- el principal gas, que es emitido por microorganismos. Las soluciones de cada bloque consideran una temperatura promedio de 25°C, determinada en base a la disolución de calcedonia por el contenido de sílice presente en el agua, y un equilibrio con CO₂ y O₂ atmosférico, mientras que el valor de pe lo entrega el programa de acuerdo al contenido de gases, pH laguna y temperatura.

26	SOLUTION 0 Cha	xa lake
27	temp	25.0
28	рН	7.93 charge
29	pe	12.7 02(g) -0.68
30	units	mol/kgw
31	Ag	1e-7 # valor valuntario
32	Al	1.0 Kaolinite 0.0
33	As	2.275e-05
34	C(4)	1.0 CO2(g) -3.4 # atmospheric gases
35	Ca	1.914e-02
36	C1	9.747e-01
37	Cr	1e- 7 # valor valuntario
38	Cu	1e- 7 # valor valuntario
39	Fe	1.0 Goethite 0.0
40	К	8.114e-02
41	Mg	8.724e-02
42	Mn	1e-7 # valor valuntario
43	N	1.122e-05
44	Na	8.990e-01
45	Ni	1e-7 # valor valuntario
46	Р	6.877e-07 #SD <ld< th=""></ld<>
47	S(6)	3.926e-02
48	Si	2.429e-04
49	Zn	<pre>1e-7 # valor valuntario</pre>

Figura 5. Ejemplo de ingreso de datos en PHREEQC visualizados en la interfaz Notepad++ para Laguna Chaxa. Temp: temperatura. El valor 1.0 usado para oxígeno, carbono significa que la muestra está en equilibrio con dichos elementos de acuerdo a la información a la derecha de cada elemento: para oxígeno y carbono se usan valores atmosféricos.

Se evaluó la precipitación y redisolución de minerales evaporíticos definidos en EQUILIBRUM_PHASES (Figura 6). Tal es el caso de caolinita y goethita, para el agua de laguna en condiciones óxicas, mientras que para el microbialito se espera principalmente la precipitación de aragonito, yeso y goethita junto con sulfuros como acantita, alabandita, arsenopirita, millerita, blenda y óxido de cromo.

126	EQUILIBRIUM_PHASES 0-1
127	Gypsum 0.0 1.0
128	Kaolinite 0.0 1.0
129	
130	EQUILIBRIUM_PHASES 2-6
131	Acanthite 0.0 0.0
132	Alabandite 0.0 0.0
133	Aragonite 0.0 0.0
134	Arsenopyrite 0.0 0.0
135	#Calcite 0.0 0.0
136	Cr(OH)3(s) 0.0 0.0
137	Goethite 0.0 0.0001
138	Gypsum 0.0 0.0
139	Mackinawite 0.0 0.0
140	Millerite 0.0 0.0
141	#Pyrite 0.0 0.0
142	Sphalerite 0.0 0.0

Figura 6. Datos ingresados en módulo EQUILIBRIUM PHASES.

Como se considera una temperatura baja de reacción (<100°C) es importante considerar la cinética de los minerales por lo que se incluyen los módulos KINETICS y RATES (Figura 7) que establecen las constantes de disolución del aragonito por bloque.

```
KINETICS 2-6
       Aragonite dissolve_only
145
146
               -parms 3442 -0.3 1 1 1 5617 -5.81 1 1 8461 -3.48 1 1 1 # Palandri and Kharaka, 2004
147
                 -m0 10 # mol
148
                 -m 10 # mol
149
       -step_divide
                             1
                             8640
       -steps
       -bad_step_max
                            100000
153
       RATES
154
       Aragonite
155
        -start
         Start
10 SR_arag = SR("Aragonite")
20 dis_rate = exp(PARM(1)/1.9872041*(1/298.15-1/TK)) * 10^PARM(2) * ACT("H+")^PARM(3)*(1 - SR_arag) + exp(PARM(6)/
1.9872041*(1/298.15-1/TK)) * 10^PARM(7) * (1 - SR_arag)
30 S = 1201.04 # m^2 mol-1 - 12 m2 g-1
156
158
159
          40 moles = dis_rate * S * TIME
160
          50 SAVE moles
         end
```

Figura 7. Datos entrada módulo KINETICS y RATES. Las constantes cinéticas están dadas por base de datos de *Palandri & Kharaka*, (2004)

Por último, se realiza un modelo de transporte unidimendional con módulo TRANSPORT que considerará sólo el proceso de difusión. Para esto se debe especificar la profundidad del agua y la longitud de los poros en el microbialito (Figura 8).

164	INCREMENTAL_REACTIONS t	rue
165		
166	TRANSPORT	
167	-cells	6
168	-shifts	3650 #number of diffusion periods: 20 shifts = 2 days
169	-time_step	8640 #sec
170	-flow_direction	diffusion_only
171	-boundary_conditions	constant closed
172	-lengths	1*0.25 5*0.0001 #m = 1 mm of microbialite size
173	-dispersivities	1*0 5*0
174	<pre>-correct_disp</pre>	true
175	-initial time	0
176	-print_cells	1-6
177	<pre>-print_frequency</pre>	1
178	-punch_cells	1-6
179	<pre>-punch_frequency</pre>	1
180	-warnings	false
181	-multi_D	true 2e-09 0.3 0 0.8
182	-porosities	1

Figura 8. Datos ingresados para modelo de transporte.

El modelo presenta limitaciones. Por ejemplo, para evitar problemas de ejecución del software a cada bloque se le asignó una longitud de 1 metro, lo cual no es representativo del sistema total ya que la laguna posee una profundidad de 25 cm aproximadamente. Además, la concentración de ciertos metales como Ag, Zn, Mn, Cr y Ni no fueron determinadas en este estudio, por lo que se utilizaron valores para laguna Chaxa del trabajo de Diaz (2016).

Los modelos de especiación realizados se detallarán en la sección Discusión a modo de confirmación de resultados. Además de dichos modelos y relacionados a estos, el software calcula los índices de saturación (I.S.) de minerales. El I.S. se determina a través de la siguiente fórmula. Si el I.S > 0 para un mineral, significa que está sobresaturado en la disolución y por lo tanto puede precipitar a partir de ésta. Por el contrario, si el I.S < 0, el mineral está insaturado y puede disolverse en el agua. Cuando es I.S = 0, implica que el mineral está saturado, en estado de equilibrio en la disolución, pudiendo precipitar y disolver en equilibrio, y dependiendo de su composición química será uno de los factores que controla el contenido de cierto elemento químico característico. Así, al observar los modelos de especiación y los I.S se pueden identificar aquellos minerales que puedan controlar el contenido de algunos elementos. Existe un error asociado a los resultados asociado a la desviación estándar entre un 0,2 y 0,6 para reacciones consideradas en Llnl.dat, que en algunos casos puede ser sobre 1,0 (Novoselov *et al.*, 2015).

La validez del modelo de especiación e I.S puede ser controlado por un parámetro calculado por el mismo software denominado fuerza iónica (I), que consiste en la sumatoria de las concentraciones

de cada especie iónica multiplicada por sus respectivas cargas. Cuando I < 2, la ecuación de Debye-Huckel es fundamental ya que describe las desviaciones de la idealidad en soluciones iónicas. Este modelo se utiliza en PHREEQC y es especialmente válido para soluciones con baja fuerza iónica. Sin embargo, cuando es superior la base de datos Llnl.dat puede generar errores, por lo que se recurre a la base de datos Pitzer que opera con pH más altos y contiene ecuaciones que son extensiones del modelo Debye-Huckel (Parkhurst & Appelo, 2013).

4.3 Análisis estadístico

Se realizó un análisis estadístico multivariable, a partir de la base de datos recopilada de los análisis de laboratorio creada en Excel (Anexo 2 y 3), que resume valores para cada una de las muestras a partir de resultados mineralógicos y presencia porcentual de ciertos filos bacterianos, mediante el software *Rstudio* con uso de lenguaje de programación R (R Core Computing Team, 2023) y sus librerías disponibles *FactoExtra* y *FactoMineR*.

Para identificar agrupamientos, relaciones entre variables y visualizar de mejor forma los datos se realizó un análisis de componentes principales (ACP) y se graficó a fin de reducir la dimensionalidad de la matriz de datos, pero manteniendo la mayor cantidad posible de variabilidad original transformando estas a un conjunto de nuevas variables no correlacionadas denominadas componentes principales (Peres-Neto *et al.*, 2005).

Luego, para establecer correlaciones entre minerales, microorganismos y cargas iónicas se utilizó la correlación de Spearman, debido a que es menos sensible a valores extremos y atípicos, considerando la baja cantidad de muestras. El método de Spearman entrega un coeficiente Rho (ρ) que es una medida de asociación lineal basada en los rangos de los datos en lugar de valores exactos, este coeficiente varía entre 1 y -1, indicando una fuerte y positiva correlación los cercanos a 1 y una fuerte y negativa los cercanos a -1, mientras que valores cercanos a 0 indican que no hay correlación lineal, valores de 0,5 a 0,7 tienden a ser significativos en muestras pequeñas (Ortega *et al.*, 2009). Se explora la significancia de dichas correlaciones a través del valor p (Mondragón Barrera, 2014), cuando este valor es menor a 0,05, se puede concluir que la correlación es significativa, lo que indica una relación real y no debida al azar.

Posterior al análisis de multicolinealidad, se propone el uso de un modelo aditivo generalizado (GAM, en inglés) en *Rstudio* con la librería *gam* para aquellas variables de interés que presenten una fuerte correlación positiva y, por tanto, no se cumpla que la relación entre la media de la variable respuesta y las variables explicativas sea lineal y constante. Este modelo es una regresión no-paramétrica y en consecuencia no presupone una forma de la función de regresión si no que se estima a partir de las observaciones, en que la relación entre la media de la variable respuesta con las variables explicativas se hace a través de funciones determinadas por $\sum_{j=1}^{p} S_j(x_j)$, donde S_j es una función obtenida por métodos de suavización (Olaya-Ochoa *et al.*, 2017). Finalmente se grafica utilizando *ggplot2*.

5. RESULTADOS

5.1 Análisis genómico

La composición de la comunidad microbiana presente en las muestras varía tanto por laguna como por tipo de muestra (Anexo 2); estromatolito, tapete microbiano, endoevaporitas y sedimento, entre diferentes puntos de muestreo de una misma laguna. En la Figura 9 se observa que, del total de muestras, el filo *Proteobacteria* (38,34%) es el más abundante, seguido por Bacteroidota (13,75%) y Chloroflexota (5,27%). Los demás presentan una abundancia inferior al 5%.



Figura 9. Comunidades microbianas por filo bacteriano promedio presente en el total de muestras de las cuatro lagunas.

La totalidad de los resultados se detalla en Anexo 2a.

5.2 Caracterización de muestras

En la Figura 10 se observan ejemplos macroscópicos de muestras de estromatolitos y tapetes microbianos, con sus respectivas laminaciones.



Figura 10. Sección transversal de microbialitos de diferentes lagunas del Salar de Atacama con sus respectivos códigos de muestra. a) tapete microbiano de laguna Puilar; b) Estromatolito de laguna Puilar; c) tapete microbiano de laguna Puilar; d) y e) estromatolitos de laguna Chaxa; f) Endoevaporita de laguna Barros Negros; g), h) e i) tapetes microbianos de laguna Aguas de Quelana

La caracterización de muestras a partir de SIAMS, DRX, SEM-EDS e ICP-OES, se resumen en observaciones para cada laguna en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen observaciones derivadas de SIAMS, DRX, SEM-EDS e ICP-OES para cada laguna y su tipo de muestra siendo aquellas que contienen una 'S' en su nombre muestras de sustrato

Laguna	Muestra	Observaciones
Aguas de	QL-1	Predominancia material amorfo con baja cristalinidad y bajo contenido de carbonato
Quelana	QL-2	en QL-1. Muestras poseen bajo contenido de Al, Ca y Fe, y alto de K y Mg. Presencia
	QL-3	de pirita, calcopirita y cuarzo detrítico e ilmenita.
	SQL-2	Predominancia material amorfo con baja cristalinidad y bajo contenido de carbonato
	SQL-3	en SQL-2 pero alto en SQL-3. Muestras poseen alto contenido de As, Cu, K y Na. Presencia de pirita y cuarzo detrítico.
Barros Negros	BRN-2	Predominancia material amorfo con bajo contenido de carbonato. Muestra posee bajo contenido de Al, Fe, K, Mg, Na, Si y P que corresponden a minerales detríticos. Presencia de pirita y calcopirita.
	SBRN-1	Predominancia material amorfo con bajo contenido de carbonato, pero alta cristalinidad. Muestra posee bajo contenido de Al, K, Mg, Si y P, correspondiente a minerales detríticos, y concentra Cu y Mn. Presencia de pirita.
Chaxa	HA-1	Alta birrefringencia típica para aragonito (Figura.5) y otros carbonatos (vaterita,
	HA-2	calcita, dolomita) junto con una alta cristalinidad.
	HA-3	Bajos componentes detríticos como cuarzo y de elementos como As y Mg, y alto de Mn.
	SHA-1	Alto contenido de carbonatos como aragonito y otros. Cuarzo detrítico. Alto
	SHA-2	contenido de Ca y Fe, bajo de As y P. Presenta fases metálicas como pirita y/o
	SHA-3	calcopirita.
Puilar	PL-1	Predominancia de material amorfo por lo que presenta cristalinidad intermedia a baja.
	PL-2	Contenido promedio de carbonatos. Comparado a otros microbialitos, las muestras
	PL-3	presentan bajo contenido de Ca y Mn, y alto de Al, As, Cu, K, Mg, Si, P y Fe.
	SPL-2	Predominancia material amorfo con cristalinidad intermedia y elevado contenido de
	SPL-3	carbonatos. Presencia de pirita y cuarzo detrítico. Muestras poseen bajo contenido de
		Cu y Mn y alto de As, Mg, Si y P.



Figura 11. Aragonito observado con SIAMS para muestra HA-2. Der: RL, Izq: TL

Particularmente con SEM-EDS se obtienen microfotografías de mineralogía resumidas según interés y relevancia en la Figura 12. De las que se permite observar las diferentes texturas y

distribución de carbonatos de calcio, notando que aragonito con níquel se encuentra en la estructura cristalina de yeso (Figura.12a), y que también aragonito se forma alrededor de EPS (Figura.12c).



Figura 12. Microfotografías SEM. a) Aragonito+Ni en Yeso+Mn en muestra QL-3. b) Aragonito fibroso/esqueletal en muestra SPL-3. c) Aragonito en EPS en muestra SPL-3. d) Aragonito en muestra HA-3.

En la Tabla 3 se resumen las muestras analizadas según tipo y mineralogía encontrada (con su respectiva técnica analítica). Es importante mencionar que para el total de muestras se analizaron determinadas especies químicas con ICP-OES relacionadas con carbonatos como Ca, Mg, CaCO₃ y se determinó cristalinidad, valores que se encuentran en la base de datos generada a partir de los análisis de laboratorio en Anexo 1.
Tabla 3. Contenido mineral según técnica analítica en las distintas muestras. QL: Aguas deQuelana, SQL:Sustrato Aguas de Quelana,BRN: Barros Negros, SBRN: Sustrato Barros Negros,HA: Chaxa, SHA: Sustrato Chaxa, PL: Puilar y SPL: Sustrato Puilar.

Muestra	Tipo	Aragonite (DRX)	Gypsum (DRX)	Mg- Calcite (DRX)	Aragonite (SEM)	Aragonite + Ni (SEM)	Aragonite + Cr (SEM)	Gypsum (SEM)
QL-1	Tapete microbiano	X	Х	Х				
QL-2	Tapete microbiano	X		X	Х	X		X
QL-3	Tapete microbiano	X	X	X		X		
SQL-2	Sedimento	X		Х	X			X
SQL-3	Sedimento	X	X	Х	X			
BRN-2	Endoevaporito	X	X		X	X		X
SBRN-1	Sedimento	X	X		X			X
HA-1	Estromatolito	X		Х	X			
HA-2	Estromatolito	X			X	X		
HA-3	Estromatolito	X		Х	X			
SHA-1	Sedimento	X		Х	X			X
SHA-2	Sedimento	X		Х	X			
SHA-3	Sedimento	X		Х	X	X	Х	
PL-1	Tapete microbiano	Х		X	Х			
PL-2	Estromatolito	X		Х	X	X	X	
PL-3	Tapete microbiano	Х		X	Х	Х		
SPL-2	Sedimento	X		Х	X			
SPL-3	Sedimento	X		Х	X	X		

5.3 Análisis estadístico multivariable

5.3.1 ACP

El análisis de componentes principales entrega una primera vista sobre la agrupación de ciertas variables, en el gráfico de variables (Figura 13) se notan cuatro grupos relevantes dados por:

- Proteobacteria domina este grupo, en menor medida Actinobacteriota, y también aportan especies químicas como Ca, CaCO₃ y minerales como aragonito (DRX). Finalmente, Deinococcota se encuentra en el límite de este grupo en el eje principal del gráfico, contribuyendo significativamente a la variabilidad total de los datos.
- *Firmicutes y Patescibacteria* junto con yeso mineral (DRX y SEM) asociados a estos filos, y en este grupo también influye en gran medida Aragonito determinado por SEM.
- Cyanobacteria domina en el tercer grupo junto con Bacteroidota, Gemmatimonadota y Myxococcota. En cuanto a mineralogía asociada a este grupo, influye levemente calcita magnesiana.

 Verrucomicrobiota, Planctomycetota relacionadas en baja medida con Aragonito+Ni, Acidobacteriota relacionada a Mg, y Spirochaetota, Chloroflexota y Desulfobacteriota también se encuentran en el grupo.



Figura 13. Gráfico de variables del análisis de componentes principales (ACP) realizado en Rstudio. En azul se detallan variables suplementarias.

5.3.2 Correlación Spearman

De la correlación de Spearman (Figura 14), se analizan variables que presentan una alta correlación con los minerales de interés para poder investigar y establecer relaciones entre ellas. El correlograma completo se observa en Anexo 6.



Figura 14. Correlograma realizado con el método Spearman.

Las pruebas estadísticas de la correlación entregan los siguientes resultados sobre aquellas variables que se consideran de interés y que posean un valor Rho (ρ) > 0,35 y un valor p (P-value) que demuestra significancia. Resumidas en Tabla 4.

		Rho	
Filo	Mineral o Especie química	Spearman	P-value
	Aragonito DRX	0,674	0,003
	Са	0,595	0,011
	CaCO ₃	0,634	0,005
Proteobacteria	Cristalinidad	0,531	0,025
	Aragonito+Ni	0,454	0,059
	Aragonito+Cr	0,544	0,020
	CaCO ₃	0,349	0,155
Deinococcota	Cristalinidad	0,356	0,147
	Mg-Calcita	0,477	0,045
Gemmatimonadota	Mg	0,456	0,057
	Mg-Calcita	0,479	0,044
Chloroflexota	Mg	0,536	0,022
	Mg-Calcita	0,411	0,090
Actinobacteriota	Mg	0,362	0,140
	Mg-Calcita	0,363	0,139
Acidobacteriota	Mg	0,230	0,357
	Aragonito SEM	0,621	0,006
	CaCO ₃	-0,035	0,892
	Cristalinidad	0,076	0,764
Firmicutes	Са	0,312	0,207
	Aragonito SEM	0,649	0,004
	CaCO ₃	0,114	0,654
	Cristalinidad	0,151	0,551
Patescibacteria	Са	0,317	0,200

 Tabla 4. Resumen resultados prueba estadística para correlación de Spearman según bacterias y mineralogía o especie química de interés.

5.3.3 Modelos GAM

A continuación, se muestran los modelos GAM, generados a partir de las observaciones significativas de la correlación de Spearman, con ajustes que permiten indagar en las variables explicativas (Filo bacteriano) y variables respuestas que corresponden tanto a minerales como especies químicas. Se analizan aquellas que se consideren representativas, es decir, que presenten información relevante para más de una muestra, lo que no se cumple en el caso de la relación entre *Patescibacteria* y aragonito determinado por SEM.

En primer lugar, *Proteobacteria* muestra una correlación altamente significativa con aragonito obtenido con resultados de DRX y especies químicas obtenidas con ICP-OES. De acuerdo con la Figura. 7, bacterias de este filo presentan una relación que tiende a ser positiva con aragonito, reforzándose esto con su similar relación con CaCO₃, Ca y cristalinidad, indicando que

Proteobacteria es un filo encargado de la precipitación de aragonito de alta cristalinidad. En particular, presenta mayor relación con muestras de sedimento y luego, por tapetes microbianos. Sin embargo, en porcentajes mayores a 60% de *Proteobacteria* la relación para las relaciones presentadas en Figura 15, tiende a bajar.



Figura 15. Modelos GAM para *Proteobacteria* vs variables de interés (Aragonito analizado con DRX, Calcio, Carbonato de calcio, Cristalinidad en porcentajes)

Luego, *Deinoccocota* presenta una fuerte correlación y relación positiva con aragonito que posee Ni y también aquel que posee Cr en su estructura cristalina (Figura 16). Este último es de baja representatividad debido a la baja cantidad de muestras que poseen este metal pesado. Sin embargo, es importante mencionar que ambas mineralogías poseen una fuerte correlación entre ellas.



Figura 16. Modelo GAM realizado en Rstudio para a) *Deinococcota* vs Aragonito+Ni y b) *Deinococcota* vs Aragonito+Cr.

La calcita magnesiana resultó estar altamente correlacionada con los filos mostrados en la Figura 17; *Gemmatimonadota, Chloroflexota, Actinobacteriota y Acidobacteriota.* Es importante recalcar



que, a pesar de que las muestras de estos posean bajo contenido porcentual de ellos asociados a este mineral, es relevante y significativo (por valor p).

Figura 17. Modelos GAM realizados en Rstudio para filos potencialmente relacionados a calcita magnesiana.

Otra relación significativa es el caso de *Firmicutes* con aragonito determinado por SEM (Figura 18), en que se observa una tendencia positiva que superior al 15% de dichas bacterias, tiende a la baja. Esta relación fue observada en su mayoría para muestras que corresponden a sedimento. La diferencia entre aragonito determinado con DRX y SEM, es que este último registra granos pequeños que DRX no puede, por lo que se asocia a aragonito de bajo crecimiento mineral.



Figura 18. Modelo GAM para filo Firmicutes y Aragonito obtenido con técnica SEM.

6. DISCUSIÓN

Las aguas de las lagunas del área de estudio presentan características químicas (Tabla 5) como alta salinidad y alcalinidad, en orden decreciente: Aguas de Quelana, Barros Negros, Chaxa y Puilar. Además, presentan mineralización tanto biótica como abiótica (por temperatura, evaporación, desgasificación de CO₂, sobresaturación de minerales de carbonato), con altos índices de saturación de aragonito provocando su precipitación.

Laguna	Salinidad (g/L)	Alcalinidad (mg/L)	рН	TDS (g)	SI Aragonito
Aguas de Quelana	89,96	388,0	7,9	99,72	0,26
Barros Negros	73,47	510,0	7,87	94,43	0,32
Chaxa	56,06	546,0	7,93	61,09	0.22
Puilar	16	324,0	8,55	14,93	0,95

Tabla 5. Parámetros físico-químicos de lagunas

La laguna Barros Negros se diferencia de las demás al poseer endoevaporitas. Vignale *et al.*, (2021) determinan que están formadas por yeso (ca. 40-65%), halita (ca 10-65%) e incluso anhidrita (ca. 25%) al igual que las endoevaporitas estudiadas en laguna Tebenquiche ubicada en el salar de Atacama (Fernandez *et al.*, 2016). Barros Negros está subrepresentada por minerales de carbonato de calcio.

Aunque la laguna Aguas de Quelana presenta mayores valores con respecto a salinidad y TDS (Tabla 5), éstos son sensibles a cambios de mediciones tanto por hora del día, estación del año o sitio de medición, y considerando que en la laguna Barros Negros predominan endoevaporitas con alto contenido de halita y bacterias halofílicas del filo *Firmicutes*, es decir, que toleran condiciones de mayor mineralización, se concluye que dicho proceso que ocurre en espacio microporoso de microbialitos es mayor que en las demás lagunas. Esto se apoya con otros estudios de lagunas del salar de Atacama como laguna Tebenquiche, La Brava, e Interna (Farías *et al.*, 2014; Farias *et al.*, 2017; Fernandez *et al.*, 2016; Osman *et al.*, 2021), en que las aguas de la primera se encuentran más mineralizadas y poseen endoevaporitas y abundancia de *Firmicutes*. Las circunstancias en

común permiten sugerir que la mineralización estudiada en las lagunas no está afectada por efectos antrópicos, sin embargo se sugiere más investigación en el tema, por posibles cambios ambientales en el salar.

La formación de comunidades microbianas en evaporitas es a causa de la precipitación y evaporación de minerales como yeso, y pueden formar estructuras domales similares a los estromatolitos.

Aún no está bien establecido cuál es la relación entre los roles metabólicos y el crecimiento microbiano en la formación de estas estructuras. Sin embargo, Rasuk *et al.*, (2020) mencionan que los microorganismos forman agregados en los espacios porosos de la halita, donde ocurren sus interacciones, o en el yeso donde la radiación UV es "apagada" por selenita y es altamente higroscópica, es decir, permite un microambiente húmedo protegido contra rayos UV y además con alto acceso a oxígeno y luz. Esto crea un ecosistema estratificado similar a los tapetes microbianos y microbialitos, en el que la fotosíntesis oxigénica no sería el principal metabolismo primario. Microorganismos fotótrofos anoxigénicos, heterótrofos y arqueas dominan este sistema. El estudio de endoevaporitas es de gran interés debido a la posibilidad de dilucidar antiguas vías metabólicas que entregarían información crítica sobre la vida temprana en ambientes extremos.

Si bien Barros Negros posee particularidades físico-químicas y de ecosistemas microbianos, el presente trabajo no permite determinar la causa de la particular formación de endoevaporitas, en contraste con las otras tres lagunas de estudio.

Los minerales que predominan son el aragonito y la calcita magnesiana. El primero posee gran representatividad en las lagunas (Figura. 17), a excepción de Barros Negros, que además, no presenta muestras con Mg-Calcita. En general, existe mayor precipitación de aragonito en comparación a calcita magnesiana, en que ambos minerales aumentan su contenido hacia lagunas menos mineralizadas, aunque no poseen una tendencia clara. Esto sugiere que para ambos casos, la precipitación no ocurriría de forma abiótica.



Figura 19. Diagramas de bigotes para aragonito y calcita magnesiana analizados con DRX para cada laguna en orden decreciente de mineralización (TDS)

La calcita es menos soluble que el aragonito a 25°C, pero termodinámicamente es más estable a temperatura ambiente. Sin embargo, la fase mayoritaria encontrada en las muestras de las lagunas corresponde a aragonito.

Según Zeyen *et al.*, (2021) se considera una alta relación de Mg/Ca sobre 4 o 5, entre 3 a 4 es moderada y menor a 3 es baja. Las lagunas poseen una relación moderada a baja de Mg/Ca (Tabla 6).

	BN	QL	HA	PL
Mg total (mg/l)	3065,5	3045,2	1990,7	496,5
Ca total (mg/l)	1288,5	989,0	720,1	160,7
Mg/Ca	2,38	3,07	2,76	3,08

Tabla 6. Resultados concentración magnesio y calcio total para las cuatro lagunas: Chaxa (HA),Barros Negros (BN), Aguas de Quelana (QL) y Puilar (PL)

El magnesio afecta a la calcita y al aragonito de forma distinta debido a sus estructuras cristalinas y solubilidades diferentes. Dada la mayor carga iónica y tamaño del Mg²⁺, en comparación al Ca²⁺, se incorpora preferentemente en la estructura densa del aragonito, acomodándose y disminuyendo su solubilidad. Por el contrario, por la estructura menos densa de la calcita, el Mg²⁺ se une en la superficie del cristal, donde normalmente se unirían iones de Ca²⁺, inhibiendo su crecimiento e interfiriendo con la orientación y velocidad de crecimiento de sus cristales, además de afectar su capacidad para intercambiar iones con el medio ambiente y aumentar su solubilidad. La energía libre superficial de la calcita se ve aumentada por este catión, aumentando la tasa de nucleación de aragonito según la relación entre esta tasa y dicha energía, suponiendo una sobresaturación constante de Ca²⁺ y CO₃²⁻ en solución (Boon *et al.*, 2019; Ries *et al.*, 2008). Por lo que el Mg²⁺ promueve la formación de aragonito sobre la de calcita y Mg-Calcita.

Precipitación de aragonito

Su precipitación tiene directa relación con la presencia de ciertos microorganismos en las lagunas, y sus respectivos metabolismos. Cada filo que se obtuvo del análisis metagenómico posee una función metabólica para la supervivencia del tapete microbiano y microbialito. Se plantea la mineralización microbiana como el principal control de minerales en las muestras.

La actividad fotosintética aeróbica del filo *Cyanobacteria* (5,5%), a una alta sobresaturación de aragonito en la columna de agua superficial, aumenta el producto de actividad iónica de Ca^{2+} y CO_3^{2-} junto con un aumento en el pH y pe, valores significativamente más altos que la columna de agua de acuerdo al modelo de transporte realizado en PHREEQC mencionado más adelante (Figura 20).

En estadíos tempranos de formación de microbialitos o del tapete, los EPS producidos por estos organismos compuestos por azúcares neutros (glucosa, ribosa, xilosa, entre otros) en combinación con moléculas de proteína y ácido urónico, según la cepa (Parikh & Madamwar, 2006) pueden promover la precipitación temprana de carbonatos, al promover sitios de nucleación para ellos, sin embargo, también puede inhibirse por EPS prístinos de la capa del tapete (Yanez-Montalvo *et al.*, 2020), que al estar cargadas negativamente, atrapan cationes divalentes libres (Ca²⁺ y Mg²⁺) de la solución, o también puede inhibirse por el mismo crecimiento de estos microorganismos como consecuencia de la unión del Ca²⁺ al EPS y a ácidos orgánicos.

La actividad heterótrofa aeróbica es capaz de inducir la precipitación de aragonito por diversos mecanismos. Tal es el caso del filo más abundante en las muestras, *Proteobacteria* (38,4%), representado por las clases de *Alphaproteobacteria* y *Gammaproteobacteria*, las que estarían encargadas por la precipitación de polimorfos de CaCO₃ como aragonito por su alta relación positiva con CaCO₃ y cristalinidad analizados con SEM-EDS.

Alphaproteobacteria posee una distribución no definida a lo largo del tapete mientras que *Gammaproteobacteria* se encuentra preferentemente en sedimentos anóxicos o en zonas redox de transición (Albarracín *et al.*, 2015; Görgen *et al.*, 2021). En general, las Proteobacterias poseen gran éxito ecológico debido a la diversidad metabólica, adaptabilidad a condiciones extremas como desecación, altas temperaturas, falta de nutrientes y gran resistencia a los rayos UV-B en lagos andinos (Dorador *et al.*, 2020).

Existen diversos mecanismos en los que las bacterias heterótrofas son capaces de inducir la precipitación de CaCO₃ a través de procesos que ocurren en su metabolismo oxidando compuestos orgánicos provenientes de actividad fotosintética de cianobacterias como carbohidratos (glucosa y otros azúcares simples), aminoácidos como fuentes de nitrógeno y carbono, u ácidos orgánicos. A su vez, las *Proteobacterias* también son capaces de degradar los componentes de las EPS cianobacterianas, utilizando enzimas extracelulares para hidrolizarlos, liberando así los monómeros de carbohidratos y ácidos orgánicos que componen las EPS. Estos monómeros pueden ser utilizados como sustratos para el metabolismo de bacterias heterótrofas, resultando en la liberación de iones de calcio y otros productos (Okumura *et al.*, 2013).

El material celular, EPS y carbono orgánico de bajo peso molecular, proveniente de actividad fotosintética de *Cyanobacterias*, son oxidados en el proceso de respiración celular aeróbica.

La ecuación (1) general que representa su metabolismo es la siguiente

$$O_2 + [CH_2O] \rightarrow CO_2 + H_2O \tag{1}$$

Que representa la oxidación de materia orgánica para producir CO_2 y agua. Este dióxido de carbono es capaz de reaccionar con el agua para formar ácido carbónico, que luego puede descomponerse en iones de hidrógeno y bicarbonato (López-García *et al.*, 2005).

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$
 (2)

Los iones de bicarbonato en el medio actúan como amortiguador (*Buffer*) del pH, manteniendo condiciones suficientemente alcalinas para favorecer la formación de CaCO₃. Esto se da por la disociación de bicarbonato en CO₂ y iones hidroxilo que se combinan para formar iones de carbonato (Ecuación 3), que, en presencia de calcio libre, precipita carbonato de calcio.

$$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$$
 (3)

De acuerdo con López-Moreno *et al.*, (2014) la producción de amoníaco a partir de la degradación de aminoácidos presentes en EPS de cianobacterias también influye, al aumentar el pH, simplificado en la siguiente reacción química:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
(4)

Existen otros mecanismos, por ejemplo, la degradación de úrea, que es un subproducto de desecho de organismos eucariotas al metabolizar proteínas. Esta se utiliza como fuente de carbono y nitrógeno y es posible degradarla junto con ayuda de la enzima ureasa (López-García *et al.*, 2005), aumentando el pH, como se detalla en ecuación 5:

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4^+ + HCO_3^- + OH^-$$
(5)

Finalmente, los iones libres de calcio y bicarbonato reaccionan formando carbonato de calcio, liberando agua y dióxido de carbono como subproductos (Ecuación 6).

$$Ca^{2+} + 2 HCO_3^{-} \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$
(6)

En resumen, todas estas reacciones aumentan el pH y desplazan el equilibrio químico hacia la formación de más iones carbonato, induciendo a la precipitación de carbonato de calcio en presencia de calcio libre.

Si bien las *Proteobacterias* se consideran en su mayoría heterótrofas, este es un término que engloba diversos metabolismos más específicos, uno de ellos es la fotosíntesis anoxigénica. Tanto bacterias de la clase *Alphaproteobacteria* como *Gammaproteobacteria* realizan este proceso, que induce la precipitación de CaCO₃ a través de la siguiente reacción resumida de Dupraz *et al.*, (2009):

$$2\text{HCO}_{3} + \text{Ca}^{2+} + \text{HS}^{-} \rightarrow [\text{CH}_2\text{O}] + \text{Ca}\text{CO}_3 + \text{SO}_4^{2-} \tag{7}$$

Estos microorganismos utilizan bicarbonato como fuente de carbono para la fotosíntesis, que, en conjunto con calcio libre puede formar finalmente CaCO₃.

Considerando todos estos procesos metabólicos que inducen a la precipitación de polimorfos de CaCO₃, también es importante mencionar el rol de las *Proteobacterias* como productoras de EPS. Como ya se mencionó, la captura de iones de calcio y carbonato por estas sustancias, permiten la precipitación mineral al actuar como sitios de nucleación. (Baumgartner *et al.*, 2006; López-García *et al.*, 2005; López-Moreno *et al.*, 2014)

Las *Proteobacterias* exhiben una amplia gama de vías metabólicas, son muy diversos y abundantes, pero poseen algunas diferencias que podrían influir en el reciclaje de nutrientes y las condiciones

redox. En los ambientes superficiales, que poseen mayor energía, pueden albergar comunidades microbianas aeróbicas/anaeróbicas más simples y especializadas unidas a partículas. Por otro lado, en los ambientes de menor energía, hacia los sedimentos de la laguna, sobre todo aquellos que se encuentran estabilizados por tapetes microbianos pueden albergar comunidades dependientes de redox más complejas (Diaz *et al.*, 2013).

Por lo que, en algunos puntos donde se supera la inhibición mencionada, comienza la nucleación y el crecimiento radial de cristales de aragonito en las zonas de mayor energía, y como en esta zona los granos se mueven constantemente debido a corrientes superficiales, la precipitación se produce como capas concéntricas de cristales de aragonito, dispuestos tangencialmente alrededor del núcleo para formar una capa uniforme, como esférulas (Arp *et al.*, 2012). Luego, como la precipitación de aragonito mediado por proteobacterias no está asociada a una zona redox específica, el aumento del tamaño de cristales se asocia a zonas cercanas a los sedimentos, consecuente con la alta relación que presentan las muestras de estos asociado proteobacterias, producto de metabolismos de otros filos heterótrofos como *Desulfobacterota*, *Bacteroidetes* que degradan EPS reduciendo la capacidad de unión de cationes a las EPS y liberando Ca^{2+} , generando sucesivas rupturas de la inhibición, y por tanto, una mayor precipitación de aragonito (Ge *et al.*, 2021).

Posterior a esto, precipitan agregados fibrosos y laminares en los espacios intrapartículas, resultando en la unión efectiva de granos sueltos, resultando en zonas menos activas y más estabilizadas por tapetes microbianos. La menor abundancia de EPS también se debe a fuerzas de corte y abrasión que promueven su desprendimiento.

La actividad heterótrofa al consumir oxígeno y liberar productos ácidos disminuye sucesivamente el pH a valores casi neutros y pe a valores muy negativos en las aguas de los poros debajo del tapete (Arp *et al.*, 2012) en donde la inhibición de la precipitación de aragonito está casi ausente, produciendo un crecimiento lento de los cristales de aragonito por la baja sobresaturación de este.

Las bacterias reductoras de sulfato (BRS) del filo *Desulfobacterota* juegan un rol importante al degradar EPS en la zona de transición y anóxica (Figura 20), provocando la precipitación de metales de hierro como pirita. Dado que la dinámica de las células está asociada con la dinámica

del límite óxico-anóxico, se crea una conexión única entre variaciones de las condiciones redox y formación de carbonatos.



Figura 20. Diagrama Pourbaix para aragonita y pirita principalmente. Los Bloques representan el modelo generado en PHREEQC en que los bloques superiores permiten condiciones para desarrollo de Cyanobacteria, mientras que en la interfaz de Fe2+ y Fe3+y de pirita. Finalmente se ejemplifica rol de Desulfobacterota en la producción de pirita en zona más anóxica o de transición.

Es importante destacar que, a pesar que el filo *Bacteroidetes* (13,8%) presenta características similares a las proteobacterias; heterótrofos, aeróbicos, y tolerancia a ambientes extremos (halofílicos), no se asocia a la precipitación de aragonito. Esto puede deberse a que las condiciones ambientales en microbialitos de carbonato de calcio y los sustratos disponibles en estos ecosistemas no son óptimos para el crecimiento de ellos, además de la presencia de otros filos bacterianos como *Deinococcota, Firmicutes* y *Verrumicrobiota* con los que compite (Chen *et al.*, 2016). De acuerdo a (Farías *et al.*, 2014) bacterias de este filo aumentan su presencia con la salinidad y se encuentran asociados a endoevaporitas de yeso preferentemente, mientras que están subrepresentados en

microbialitos de carbonato de calcio. Sin embargo, aún no es determinante para conocer el por qué el filo *Bacteroidetes* no posee gran relación con respecto a la precipitación de carbonatos de calcio en las lagunas del área de estudio. Se ha descrito el rol como degradadores de EPS de cianobacterias en tapetes microbianos (Ruvindy *et al.*, 2016)

En menor medida, el filo *Firmicutes* también se asocia a la precipitación de aragonito analizado con SEM-EDS, sin embargo, como este método no es capaz de distinguir polimorfos de CaCO₃ y se centra en la obtención de granos minerales muy pequeños que apenas se distingue cristalinidad, se limita la responsabilidad de *Firmicutes* de precipitar aragonito como tal, pues sumado a esto presenta baja relación con cristalinidad y CaCO₃ negativa. Sin embargo, este filo anaeróbico halofílico fermentador vive en zonas anóxicas profundas y con luz reducida, de ahí su alta relación con muestras de sedimentos donde su rol como productor de EPS le permitiría facilitar la precipitación de carbonato de calcio, a medida que el tapete microbiano decae, a través de la producción de la enzima anhidrasa carbónica que cataliza la conversión reversible del CO₂ en HCO₃⁻ que al disociarse en solución aumenta la concentración de iones de carbonato (Silva-Castro *et al.*, 2015), lo que ha sido observado en otras lagunas del salar de Atacama como La Brava (Farias *et al.*, 2017). Esto podría explicar su alta relación con aragonito determinado por SEM-EDS, a pesar de las limitaciones.

Tanto *Bacteroidetes* como *Proteobacteria* y *Firmicutes* son los principales grupos taxonómicos que se desarrollan en lagos andinos de gran altitud, tanto en Chile como en Argentina (Albarracín *et al.*, 2015). Y aunque se considere que las *Cyanobacterias* son fundamentales como productoras primarias, determinantes de órgano-mineralización por la producción de EPS, entre otros, no presentan gran abundancia en los resultados metagenómicos de las muestras, ya que su actividad metabólica puede ser sustituida por otros organismos como diatomeas o fijadores de carbono no fototróficos como resultado de interacciones competitivas.

Precipitación de calcita magnesiana

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa una mayor tendencia a precipitar más cantidad de calcita magnesiana en aguas menos mineralizadas en conjunto con aragonito, por lo que se

procede a examinar cómo influye la relación Mg/Ca en la precipitación de ambos minerales en cada laguna (Figura 21).



Figura 21. Calcita magnesiana en comparación con valores de Mg/Ca.

Zeyen *et al.*, (2021) postulan que la precipitación de calcita magnesiana se ve favorecida en condiciones de baja relación Mg/Ca, como en la laguna Aguas de Quelana ya que, al existir una relación mayor de Mg/Ca se formarían otros minerales como dolomita (CaMg(CO₃)₂). Sin embargo, la tendencia de la calcita magnesiana aumenta hacia aguas con una relación moderada de Mg/Ca como en las lagunas Chaxa y Puilar (Figura 21 y Tabla 6), la cual es lo suficientemente alta para que precipite aragonito, pero no tan alta como para inhibir completamente la formación de ésta. En este contexto, se plantea el rol de microorganismos y sus respectivas abundancias en la precipitación de este mineral en las muestras.

Los filos que mostraron relación positiva con calcita magnesiana son *Gemmatimonadata*, *Chloroflexota*, *Acidobacteriota* y *Actinobacteriota*, siendo los dos primeros los que poseen una relación significativa, por lo que se presume su rol en la precipitación de Mg-calcita. Esto se asocia en mayor medida en muestras de tapetes microbianos, precipitando presuntamente en estadíos tempranos de formación de microbialitos.

Ambos filos se consideran en su mayoría fotótrofos anoxigénicos, que, según lo mencionado anteriormente, utilizan luz para producir energía y compuestos inorgánicos como el sulfuro de hidrógeno (H₂S) como donante de electrones en vez de agua dando lugar a la producción de protones H⁺ que aumentan el pH en su entorno químico cercano, favoreciendo la precipitación de carbonatos de calcio.

También son capaces de producir EPS cargadas negativamente que incorporan iones de calcio y magnesio, actuando como núcleos de cristalización (Osman *et al.*, 2020; Soulier *et al.*, 2022). Se ha demostrado que las EPS bacterianas pueden deshidratar iones de magnesio y promover la formación y estabilidad de calcita rica en magnesio (Zhang *et al.*, 2021).

En la laguna Barros Negros no precipita calcita magnesiana y no se reporta la presencia de *Gemmatimonadata*, esto sería debido a la alta mineralización que posee. *Chloroflexota* es un filo de carácter halofílico capaz de tolerar ambientes de baja intensidad lumínica (Farías, 2020; Soulier *et al.,* 2022) mientras que *Gemmatimonadata* no se desarrolla bien en condiciones de alta mineralización, esto se respalda también con el estudio de la laguna con características similares a Barros Negros: laguna Tebenquiche, donde no se reporta este filo (Fernandez *et al.,* 2016).

A pesar de la correlación de calcita magnesiana con filos como *Chloroflexota*, no se puede concluir que este organismo este encargado de la precipitación de dicho mineral, ya que presenta más relación con Mg/Ca, como se aprecia en la Figura 21, que con la abundancia de los filos.

Coprecipitación de metales con CaCO₃

Junto con polimorfos de CaCO₃, pueden co-precipitar elementos traza como metales. Los resultados entregan fases sólidas de aragonito con níquel y aragonito con cromo que poseen una relación positiva con el filo *Deinococcota*, el cual posee una representatividad de 0,71% promedio en el total de muestras. Su alta correlación con CaCO₃ y cristalinidad, también describe una alta afinidad de esta bacteria como posible agente precipitador de CaCO₃. Estas bacterias son quimio-organotróficas aeróbicas y son conocidas por ser las extremófilas más resistentes a factores extremos como oxidación, desecación, altas temperaturas y radiación (Vilhelmsson *et al.*, 2023).

Con esta última característica son capaces de ofrecer protección a otras bacterias más sensibles a intensa radiación ultravioleta como las cianobacterias. Las bacterias pertenecientes a *Deinococcota* se correlacionan fuertemente con la alcalinidad y sulfato (Iniesto *et al.*, 2022) por lo que su participación ocurriría en estadíos tempranos de formación de microbialitos, ubicadas en la zona óxica junto a cianobacterias, y se plantea su interacción con metales a través de la producción de EPS (Lin *et al.*, 2020) en la zona donde éstos se encuentran oxidados y son reducidos por acción microbiana.

En el caso del níquel, éste cambia su estado de oxidación, siendo más soluble con pH cercano a 6 en el que sus iones pueden ser atrapados por EPS en la estructura de microbialito. Cuando las EPS se degradan por bacterias, y, por ende, las condiciones cambian a un pH más elevado y baja fugacidad de O₂, éste puede precipitar junto a aragonito. Las técnicas analíticas no permiten distinguir cómo se encuentra el níquel como compuesto químico, sin embargo, debido al diagrama se puede especular (Figura). Una vez que las EPS que contiene a los metales es degradada, puede precipitar junto a carbonatos de calcio. En las muestras analizadas no se encuentran EPS con níquel, ni metales de zona reducida con este metal, por lo que se presume que *Deinococcota* favorece la incorporación total de este metal al aragonito.



Figura 22. Diagrama Pourvaix para Níquel. Modificado de Nieminen et al., (2007)

En el caso del cromo, se ha reportado que bacterias de este filo como *Deinococcus* sp. es capaz de reducir el Cr (VI) a Cr (III) en presencia de una fuente de carbono (Brim *et al.*, 2006). Como se observa en la Figura 23, el cromo también cambia su solubilidad al cambiar de especie química según pH y condiciones redox. En este caso cambia su estado de oxidación en un pH cercano a 8 donde precipita aragonito, y disminuye su solubilidad pudiendo precipitar junto a este mineral y en EPS.



Figura 23. Diagrama Pourvaix para Cromo. Modificado de Maronezi et al., (2019)

En los análisis por SEM-EDS se observó EPS con cromo (Anexo 4), por lo que en zonas de transición óxico-anóxica los metales pueden adherirse a esta superficie secretada por microorganismos, que luego, al ser degradada los cationes metálicos son capaces de precipitar junto con minerales como aragonito; esta coprecipitación ocurre durante la precipitación de la fase mineral y depende de la concentración de níquel y cromo en la solución y su velocidad de precipitación (Lakshtanov & Stipp, 2007).

Se reportó también la precipitación de pirita junto con metales, sin embargo, no se observa níquel ni cromo en la estructura de ésta, por lo que estos elementos se agotan al precipitar en primera instancia con polimorfos de CaCO₃ como aragonito.

7. CONCLUSIÓN

Las condiciones físico-químicas de las lagunas Aguas de Quelana, Barros Negros, Chaxa y Puilar permiten albergar ecosistemas microbianos capaces de formar tapetes microbianos, estromatolitos y endoevaporitas, los que se encuentran mineralizados bióticamente principalmente por aragonito y calcita magnesiana. La diversidad de microorganismos se encuentra limitada por diversos factores, como pH, salinidad.

Se determina que la precipitación de aragonito estaría controlada por el filo *Proteobacteria* y sería mediada por el motor de alcalinidad, el cual se refiere a cómo las actividades metabólicas de las comunidades microbianas influyen en la generación de carbonatos y en la modificación de alcalinidad del entorno. Existen ciertas actividades que crean alcalinidad de carbonato, promoviendo la precipitación de éstos, mientras que otras actividades metabólicas son capaces de aumentar el carbono inorgánico disuelto o producir ácidos orgánicos que llevan a una disminución del pH y promover la disolución de carbonatos. Por lo tanto, este motor está indirectamente controlado por la producción primaria de cianobacterias, así como por las propiedades de EPS bacteriano que actúa como matriz de unión de Ca²⁺ y como sitio de nucleación y crecimiento mineral. En particular, el metabolismo heterótrofo de las *Proteobacterias*, que consume productos de la fotosíntesis, logra aumentar el CO₂, y el pH localmente por sus subproductos, favoreciendo la precipitación de aragonito. Su diversidad de especies posibilita que este filo se desarrolle en condiciones extremas, predominando su abundancia en las muestras. La precipitación de carbonatos inducida por bacterias sería un subproducto de actividades fisiológicas que aumentan la alcalinidad, más que el resultado de un mecanismo específico.

Ni factores abióticos como salinidad, alcalinidad, ni bióticos como afinidad clara con ciertos filos microbianos establecen la precipitación de calcita magnesiana junto con aragonito bajo las mismas condiciones físico-químicas. Se sugiere más investigación con respecto a este último mineral y así poder responder la pregunta ¿Qué determina/favorece la formación calcita magnesiana en conjunto con aragonito en microbialitos de una laguna hipersalina?, para ampliar el conocimiento sobre factores ambientales que condicionan la formación de un mineral u otro.

El modelo geoquímico permite esclarecer que la coprecipitación de metales traza como níquel y cromo ocurre por un aumento de pH en el entorno circundante y una consecuente reducción de solubilidad de especies acuosas disueltas de estos metales. Y se relaciona este proceso al filo *Deinococcota,* ya que producen EPS que acumulan níquel y cromo, que luego cuando sufre degradación sus especies acuosas estarían libres para incorporarse a la red del precipitado de carbonato de calcio, según condiciones de pH y pe.

La Memoria logra establecer una relación entre grupos taxónomicos y gradientes geoquímicos (perfiles de oxígeno y sulfato) a pequeña escala, con características físico-químicas como variación en salinidad y profundidad en la columna de agua.

8. REFERENCIAS

- Albarracín, V. H., Kurth, D., Ordoñez, O. F., Belfiore, C., Luccini, E., Salum, G. M., Piacentini, R. D., & Farías, M. E. (2015). High-up: A remote reservoir of microbial extremophiles in central Andean Wetlands. In *Frontiers in Microbiology* (Vol. 6, Issue DEC). https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01404
- Arp, G., Helms, G., Karlinska, K., Schumann, G., Reimer, A., Reitner, J., & Trichet, J. (2012). Photosynthesis versus Exopolymer Degradation in the Formation of Microbialites on the Atoll of Kiritimati, Republic of Kiribati, Central Pacific. *Geomicrobiology Journal*, 29(1). https://doi.org/10.1080/01490451.2010.521436
- Arriagada, C., Cobbold, P. R., & Roperch, P. (2006). Salar de Atacama basin: A record of compressional tectonics in the central Andes since the mid-Cretaceous. *Tectonics*, 25(1). https://doi.org/10.1029/2004TC001770
- Baumgartner, L. K., Reid, R. P., Dupraz, C., Decho, A. W., Buckley, D. H., Spear, J. R., Przekop, K. M., & Visscher, P. T. (2006). Sulfate reducing bacteria in microbial mats: Changing paradigms, new discoveries. *Sedimentary Geology*, 185(3-4 SPEC. ISS.). https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.12.008
- Betancourth D., Gómez J., Mosquera J., & Tirado L. (2010). Análisis por difracción de rayos X de rocas provenientes de Región Esmeraldífera. *Scientia et Technica Año XVI*, 44.
- Blanc, P., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., & Gaucher, E. C. (2012). Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry*, 27(10). https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002
- Boon, M., Rickard, W., Rohl, A., & Jones, F. (2019). *Stabilisation of Aragonite: The Role of Mg2+* and Other Impurity Ions. https://doi.org/10.26434/chemrxiv.11364857
- Boschetti, T., Cortecci, G., Barbieri, M., & Mussi, M. (2007). New and past geochemical data on fresh to brine waters of the Salar de Atacama and Andean Altiplano, northern Chile. *Geofluids*, 7(1). https://doi.org/10.1111/j.1468-8123.2006.00159.x
- Brim, H., Osborne, J. P., Kostandarithes, H. M., Fredrickson, J. K., Wackett, L. P., & Daly, M. J. (2006). Deinococcus radiodurans engineered for complete toluene degradation facilitates Cr(VI) reduction. *Microbiology*, 152(8). https://doi.org/10.1099/mic.0.29009-0
- Caumartin, J., Benzerara, K., Havas, R., Thomazo, C., Lòpez-García, P., & Duprat, E. (2023). The chemical conditions necessary for the formation of microbialites. *Geochemical Perspectives Letters*, 25. https://doi.org/10.7185/geochemlet.2311
- Chen, S., Cheng, H., Wyckoff, K. N., & He, Q. (2016). Linkages of Firmicutes and Bacteroidetes populations to methanogenic process performance. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 43(6). https://doi.org/10.1007/s10295-016-1760-8

- Cosmidis, J., & Benzerara, K. (2022). Why do microbes make minerals? Comptes Rendus Geoscience, 354(1). https://doi.org/10.5802/CRGEOS.107
- Cubillos, C. F., Aguilar, P., Grágeda, M., & Dorador, C. (2018). Microbial Communities From the World's Largest Lithium Reserve, Salar de Atacama, Chile: Life at High LiCl Concentrations. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 123(12). https://doi.org/10.1029/2018JG004621
- Diaz Álvarez, E. J. (2016). Caracterización hidrogeoquímica de los flujos de agua subterránea que alimentan el sistema hídrico del sureste del Salar de Atacama, región de Antofagasta, Chile. 106. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=22435829009
- Diaz, M. R., Piggot, A. M., Eberli, G. P., & Klaus, J. S. (2013). Bacterial community of oolitic carbonate sediments of the Bahamas Archipelago. *Marine Ecology Progress Series*, 485. https://doi.org/10.3354/meps10359
- Dorador, C., Fink, P., Hengst, M., Icaza, G., Villalobos, A. S., Vejar, D., Meneses, D., Zadjelovic, V., Burmann, L., Moelzner, J., & Harrod, C. (2018). Microbial community composition and trophic role along a marked salinity gradient in Laguna Puilar, Salar de Atacama, Chile. *Antonie van Leeuwenhoek, International Journal of General and Molecular Microbiology*, 111(8). https://doi.org/10.1007/s10482-018-1091-z
- Dorador, C., Molina, V., Hengst, M., Eissler, Y., Cornejo, M., Fernández, C., & Pérez, V. (2020).
 Microbial Communities Composition, Activity, and Dynamics at Salar de Huasco: A Polyextreme Environment in the Chilean Altiplano. In *Microbial Ecosystems in Central Andes Extreme Environments: Biofilms, Microbial Mats, Microbialites and Endoevaporites*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36192-1_9
- Dupraz, C., Reid, R. P., Braissant, O., Decho, A. W., Norman, R. S., & Visscher, P. T. (2009). Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. In *Earth-Science Reviews* (Vol. 96, Issue 3). https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.10.005
- Dupraz, C., & Visscher, P. T. (2005). Microbial lithification in marine stromatolites and hypersaline mats. In *Trends in Microbiology* (Vol. 13, Issue 9). https://doi.org/10.1016/j.tim.2005.07.008
- Farías, M. E. (2020). Microbial Ecosystems in Central Andes Extreme Environments: Biofilms, Microbial Mats, Microbialites and Endoevaporites. In *Microbial Ecosystems in Central Andes Extreme Environments: Biofilms, Microbial Mats, Microbialites and Endoevaporites*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36192-1
- Farías, M. E., Contreras, M., Rasuk, M. C., Kurth, D., Flores, M. R., Poiré, D. G., Novoa, F., & Visscher, P. T. (2014). Characterization of bacterial diversity associated with microbial mats, gypsum evaporites and carbonate microbialites in thalassic wetlands: Tebenquiche and La Brava, Salar de Atacama, Chile. *Extremophiles*, 18(2). https://doi.org/10.1007/s00792-013-0617-6

- Farias, M. E., Rasuk, M. C., Gallagher, K. L., Contreras, M., Kurth, D., Fernandez, A. B., Poiré, D., Novoa, F., & Visscher, P. T. (2017). Prokaryotic diversity and biogeochemical characteristics of benthic microbial ecosystems at La Brava, a hypersaline lake at Salar de Atacama, Chile. *PLoS ONE*, *12*(11). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0186867
- Fernandez, A. B., Rasuk, M. C., Visscher, P. T., Contreras, M., Novoa, F., Poire, D. G., Patterson, M. M., Ventosa, A., & Farias, M. E. (2016). Microbial diversity in sediment ecosystems (evaporites domes, microbial mats, and crusts) of Hypersaline Laguna Tebenquiche, Salar de Atacama, Chile. *Frontiers in Microbiology*, 7(AUG). https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01284
- Ge, Y., Della Porta, G., Pederson, C. L., Lokier, S. W., Hoffmann, R., & Immenhauser, A. (2021). Botryoidal and Spherulitic Aragonite in Carbonates Associated with Microbial Mats: Precipitation or Diagenetic Replacement Product? *Frontiers in Earth Science*, 9. https://doi.org/10.3389/feart.2021.698952
- Görgen, S., Benzerara, K., Skouri-Panet, F., Gugger, M., Chauvat, F., & Cassier-Chauvat, C. (2021). The diversity of molecular mechanisms of carbonate biomineralization by bacteria. *Discover Materials*, 1(1). https://doi.org/10.1007/s43939-020-00001-9
- Iniesto, M., Moreira, D., Benzerara, K., Reboul, G., Bertolino, P., Tavera, R., & López-García, P. (2022). Planktonic microbial communities from microbialite-bearing lakes sampled along a salinity-alkalinity gradient. *Limnology and Oceanography*, 67(12). https://doi.org/10.1002/lno.12233
- Jaramillo-Vogel, D., Braga, J. C., Negga, H. A., Vennemann, T., De Boever, E., Schaegis, J. C., Rime, V., Atnafu, B., Kidane, T., & Foubert, A. (2023). Pleistocene aragonite crust diagenesis mimics microbialite fabrics (Danakil Depression, Ethiopia). Sedimentary Geology, 446. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2023.106341
- Lakshtanov, L. Z., & Stipp, S. L. S. (2007). Experimental study of nickel(II) interaction with calcite: Adsorption and coprecipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(15). https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.04.006
- Lin, S. M., Baek, C. Y., Jung, J. H., Kim, W. S., Song, H. Y., Lee, J. H., Ji, H. J., Zhi, Y., Kang, B. S., Bahn, Y. S., Seo, H. S., & Lim, S. (2020). Antioxidant Activities of an Exopolysaccharide (DeinoPol) Produced by the Extreme Radiation-Resistant Bacterium Deinococcus radiodurans. *Scientific Reports*, 10(1). https://doi.org/10.1038/s41598-019-56141-3
- López-García, P., Kazmierczak, J., Benzerara, K., Kempe, S., Guyot, F., & Moreira, D. (2005). Bacterial diversity and carbonate precipitation in the giant microbialites from the highly alkaline Lake Van, Turkey. *Extremophiles*, 9(4). https://doi.org/10.1007/s00792-005-0457-0
- López-Moreno, A., Sepúlveda-Sánchez, J. D., Mercedes Alonso Guzmán, E. M., & Le Borgne, S. (2014). Calcium carbonate precipitation by heterotrophic bacteria isolated from biofilms formed on deteriorated ignimbrite stones: influence of calcium on EPS production and biofilm

formation by these isolates. *Biofouling*, *30*(5). https://doi.org/10.1080/08927014.2014.888715

- Maronezi, V., Santos, M. M. A. dos, Faria, D. B., Rosa, M. I. G., & Shinzato, M. C. (2019). Mecanismos de remoção de Cromo(VI) do solo pela interação entre matéria orgânica e Ferro(III). *Revista do Instituto Geológico*, 40(2). https://doi.org/10.33958/revig.v40i2.645
- Mondragón Barrera, M. A. (2014). Uso de la correlación de Spearman en un estudio de intervención en fisioterapia. *Movimiento Científico*, 8(1). https://doi.org/10.33881/2011-7191.mct.08111
- Mpodozis, C., Arriagada, C., Basso, M., Roperch, P., Cobbold, P., & Reich, M. (2005). Late Mesozoic to Paleogene stratigraphy of the Salar de Atacama Basin, Antofagasta, Northern Chile: Implications for the tectonic evolution of the Central Andes. *Tectonophysics*, 399(1-4 SPEC. ISS.). https://doi.org/10.1016/j.tecto.2004.12.019
- Nieminen, T. M., Ukonmaanaho, L., Rausch, N., & Shotyk, W. (2007). Biogeochemistry of Nickel and Its Release into the Environment. En Nickel and Its Surprising Impact in Nature (Vol. 2). https://doi.org/10.1002/9780470028131.ch1
- Novoselov, A. A., Popov, S., & de Souza Filho, C. R. (2015). Evaluation of uncertainties in solidaqueous-gas chemical equilibrium calculations. *Computers and Geosciences*, 79. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2015.03.012
- Okumura, T., Takashima, C., Shiraishi, F., Nishida, S., & Kano, A. (2013). Processes Forming Daily Lamination in a Microbe-Rich Travertine Under Low Flow Condition at the Naganoyu Hot Spring, Southwestern Japan. *Geomicrobiology Journal*, 30(10). https://doi.org/10.1080/01490451.2013.791355
- Olaya-Ochoa, J., Ovalle, D. P., & Urbano, C. L. (2017). On the PM2.5/PM10 fraction estimation. *DYNA (Colombia)*, 84(203). https://doi.org/10.15446/dyna.v84n203.65228
- Ortega, R. M. M., Pendás, L. C. T., Ortega, M. M., Abreu, A. P., & Cánovas, A. M. (2009). El coeficiente de correlacion de los rangos de spearman caracterizacion. *Revista Habanera de Ciencias Medicas*, 8(2).
- Osman, J. R., Viedma, P., Mendoza, J., & Cotoras, D. (2020). Bacterial and Geochemical Composition of Thrombolites from Lake Sarmiento, Torres del Paine National Park of Chilean Patagonia. *Geomicrobiology Journal*, *37*(4). https://doi.org/10.1080/01490451.2019.1709107
- Osman, J. R., Viedma, P., Mendoza, J., Fernandes, G., DuBow, M. S., & Cotoras, D. (2021). Prokaryotic diversity and biogeochemical characteristics of field living and laboratory cultured stromatolites from the hypersaline Laguna Interna, Salar de Atacama (Chile). *Extremophiles*, 25(4). https://doi.org/10.1007/s00792-021-01232-1

- Palandri, J. L., & Kharaka, Y. K. (2004). A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. In USGS Open File Report (Vols. 2004–1068).
- Parikh, A., & Madamwar, D. (2006). Partial characterization of extracellular polysaccharides from cyanobacteria. *Bioresource Technology*, 97(15). https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.09.008
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (2013). Description of input and examples for PHREEQC Version 3 — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. In U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43.
- Peres-Neto, P. R., Jackson, D. A., & Somers, K. M. (2005). How many principal components? stopping rules for determining the number of non-trivial axes revisited. *Computational Statistics and Data Analysis*, 49(4), 974–997. https://doi.org/10.1016/j.csda.2004.06.015
- Pratt, B. R., & Riding, R. (1993). Calcareous Algae and Stromatolites. *PALAIOS*, 8(1). https://doi.org/10.2307/3515226
- R Core Computing Team. (2017). R: A Language and Environment for Statistical Computing. *R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria*, 0.
- Rasuk, M. C., Leiva, M. C., Kurth, D., & Farías, M. E. (2020). Complete Characterization of Stratified Ecosystems of the Salar de Llamara (Atacama Desert). In *Microbial Ecosystems in Central Andes Extreme Environments: Biofilms, Microbial Mats, Microbialites and Endoevaporites*. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36192-1 11
- Ries, J. B., Anderson, M. A., & Hill, R. T. (2008). Seawater Mg/Ca controls polymorph mineralogy of microbial CaCO₃: A potential proxy for calcite-aragonite seas in Precambrian time. *Geobiology*, 6(2). https://doi.org/10.1111/j.1472-4669.2007.00134.x
- Risacher, F., & Alonso, H. (1996). Geoquímica del Salar de Atacama, parte 2: Evolución de las aguas. *Revista Geologica de Chile*, 23(2).
- Ruvindy, R., White, R. A., Neilan, B. A., & Burns, B. P. (2016). Unravelling core microbial metabolisms in the hypersaline microbial mats of Shark Bay using high-throughput metagenomics. *ISME Journal*, 10(1). https://doi.org/10.1038/ismej.2015.87
- Salas, J., Guimerà, J., Cornellà, O., Aravena, R., Guzmán, E., Tore, C., Von Igel, W., & Moreno, R. (2010). Hydrogeology of the lacustrine system of the Eastern Margin of the Salar the Atacama (Chile) [Hidrogeología del sistema lagunar del margen este del Salar de Atacama (Chile)]. Boletin Geologico y Minero, 121(4).
- Seifan, M., & Berenjian, A. (2019). Microbially induced calcium carbonate precipitation: a widespread phenomenon in the biological world. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 103, Issue 12). https://doi.org/10.1007/s00253-019-09861-5

- Silva-Castro, G. A., Uad, I., Gonzalez-Martinez, A., Rivadeneyra, A., Gonzalez-Lopez, J., & Rivadeneyra, M. A. (2015). Bioprecipitation of calcium carbonate crystals by bacteria isolated from saline environments grown in culture media amended with seawater and real brine. *BioMed Research International*, 2015. https://doi.org/10.1155/2015/816102
- Soulier, N., Walters, K., Laremore, T. N., Shen, G., Golbeck, J. H., & Bryant, D. A. (2022). Acclimation of the photosynthetic apparatus to low light in a thermophilic Synechococcus sp. strain. *Photosynthesis Research*, *153*(1–2). https://doi.org/10.1007/s11120-022-00918-7
- Tapia, J., González, R., Townley, B., Oliveros, V., Álvarez, F., Aguilar, G., Menzies, A., & Calderón, M. (2018). Geology and geochemistry of the Atacama Desert. *Antonie van Leeuwenhoek, International Journal of General and Molecular Microbiology*, 111(8). https://doi.org/10.1007/s10482-018-1024-x
- Vignale, F. A., Kurth, D., Lencina, A. I., Poiré, D. G., Chihuailaf, E., Muñoz-Herrera, N. C., Novoa, F., Contreras, M., Turjanski, A. G., & Farías, M. E. (2021). Geobiology of Andean Microbial Ecosystems Discovered in Salar de Atacama, Chile. *Frontiers in Microbiology*, 12. https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.762076
- Vilhelmsson, O., Sigurbjornsdottir, M. A., Thorsteinsdottir, G. V., Cascone, M., Corso, D., Tonietti, L., Migliaccio, F., Nappi, N., Ricciardelli, A., Selci, M., Montemagno, F., Barosa, B., Bastoni, D., Bastianoni, A., Cordone, A., & Giovannelli, D. (2023). Diversity of Thermophilic Prokaryotes. In S. M. Scully & J. Orlygsson (Eds.), *Thermophilic Anaerobes: Phylogeny, Physiology and Biotechnological Applications* (pp. 21–90). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-031-41720-7_2
- Wade, B. D., & Garcia-Pichel, F. (2003). Evaluation of DNA extraction methods for molecular analyses of microbial communities in modern calcareous microbialites. *Geomicrobiology Journal*, 20(6). https://doi.org/10.1080/713851168
- Warren, J. K. (2010). Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. In *Earth-Science Reviews* (Vol. 98, Issues 3–4). https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.11.004
- Yanez-Montalvo, A., Gómez-Acata, S., Águila, B., HernándezArana, H., & Falcón, L. I. (2020). The microbiome of modern microbialites in Bacalar Lagoon, Mexico. *PLoS ONE*, 15(3). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0230071
- Zehner, J., Røyne, A., & Sikorski, P. (2021). Calcite seed-assisted microbial induced carbonate precipitation (MICP). *PLoS ONE*, *16*(2 February). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0240763
- Zeyen, N., Benzerara, K., Beyssac, O., Daval, D., Muller, E., Thomazo, C., Tavera, R., López-García, P., Moreira, D., & Duprat, E. (2021). Integrative analysis of the mineralogical and chemical composition of modern microbialites from ten Mexican lakes: What do we learn about their formation? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 305. https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.04.030

- Zhang, C., Yin, L., Ou, Y., Yang, G., Huang, L., & Li, F. (2021). Contribution of selective bacterial extracellular polymeric substances to the polymorphism and morphologies of formed Ca/Mg carbonates. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 160. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2021.105213
- Zhu, T., & Dittrich, M. (2016). Carbonate precipitation through microbial activities in natural environment, and their potential in biotechnology: A review. In *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology* (Vol. 4, Issue JAN). https://doi.org/10.3389/fbioe.2016.00004

ANEXOS

Anexo 1. Coordenadas para muestras en los 11 sitios de muestreo. Se agrega una 'S' a la muestra que pertenece a sedimento.

Laguna	Coordenada Este	Coordenada Norte	Código muestra	
Chaxa	585120,35	7419652,50	HA-1	
			SHA-1	
	584994,61	7419614,39	HA-2	
			SHA-2	
	584735,12	7419756,90	HA-3	
			SHA-3	
Barros Negros	585819,46	7416194,36	SBRN-1	
	586078,05	7416083,99	BRN-2	
Aguas de Quelana	593136,41	7403914,08	QL-1	
	592923,92	7408303,07	QL-2	
			SQL-2	
	592494,47	7411498,98	QL-3	
			SQL-3	
Puilar	587560,39	7422399,84	PL-1	
	587634,26	7422372,42	PL-2	
			SPL-2	
	587917,36	7422485,01	PL-3	
			SPL-3	

Anexo 2. Base de datos generada a partir de análisis de laboratorio. A) Se detallan técnicas analíticas para la obtención de cada mineral b) proporciones porcentuales de filo de bacterias para cada muestra.

				DRX			SEM-EDS				ICP-OES		
Muestra	Тіро	Laguna	Aragonite	Mg.Calcite	Gypsum	Aragonite	Aragonite + Ni	Aragonite + Cr	Gypsum	Cristalinity	Ca	Mg	CaCO3
QL-1	Tapete microbiano	Aguas de Quelana	4,8	0,8	5,6	0	0	0	0	30,2	16308,00	77797,00	19
QL-2	Tapete microbiano	Aguas de Quelana	86,8	0,4	0	0,02	0,11	0	0,04	37,2	139988,00	40142,00	45
QL-3	Tapete microbiano	Aguas de Quelana	63,6	12,6	9,3	0	0,30	0	0,00	32,4	125635,00	78267,00	43
SQL-2	Sedimento	Aguas de Quelana	84,8	0,4	0	0,21	0	0	0,03	67,6	202475,00	39264,00	37
SQL-3	Sedimento	Aguas de Quelana	71,1	4,5	3,2	0,33	0	0	0,00	44,8	190807,00	30944,00	54
BRN-2	Endoevaporito	Barros Negros	23,7	0	66,5	0,09	0,08	0	0,06	71,1	226095,00	7082,00	7,5
SBRN-1	Sedimento	Barros Negros	11,2	0	77,1	0,23	0	0	0,23	78	216169,00	3635,00	1,9
HA-1	Estromatolito	Chaxa	95,4	0,8	0	0,13		0	0	78,6	342985,00	3818,00	91
HA-2	Estromatolito	Chaxa	98,3	0	0	0,05	0,09	0	0	81,4	356757,00	3254,00	90
HA-3	Estromatolito	Chaxa	80,6	0,5	0	0,23	0	0	0	82,7	215324,00	18223,00	47
SHA-1	Sedimento	Chaxa	93,1	0,8	0	0,05	0	0	0,03	79,9	329093,00	7500,00	89
SHA-2	Sedimento	Chaxa	94	0,5	0	0,26	0	0	0	80,5	333177,00	3917,00	80
SHA-3	Sedimento	Chaxa	86,5	0,6	0	0,09	0,32	0,14	0	57,9	278155,00	10580,00	60
PL-1	Tapete microbiano	Puilar	80,5	3,8	0	0,05	0	0	0	68,6	99590,00	94088,00	47
PL-2	Estromatolito	Puilar	83,7	2,9	0	0,09	0,15	0,02	0	63,1	103788,00	83560,00	49
PL-3	Tapete microbiano	Puilar	40,7	38,9	0	0,01	0,23	0	0	53,1	77775,00	86009,00	47
SPL-2	Sedimento	Puilar	92,7	0,8	0	0,23	0	0	0	70,9	155241,00	89308,00	68
SPL-3	Sedimento	Puilar	95,7	1,2	0	0,25	0,15	0	0	80,8	217046,00	42994,00	77

a)

					r nyium bacteria										
Muestra	Proteobacteria	Bacteroidota	Cyanobacteria	Planctomycetota	Desulfobacterot	a Gemmatimonadota	Acidobacteriota	Chloroflexota	Verrucomicrobiot	a Spirochaetota	Myxococcota	Deiniococota	Actinobacteriota	Firmicutes	Patescibacteria
QL-1	26,00%	15,00%	3,00%	7,00%	11,00%	0,50%	1,00%	8,00%	2,00%	12,00%	0,80%	0,20%	0,60%	0,50%	0,00%
QL-2	27,00%	14,00%	3,00%	7,00%	13,00%	1,00%	1,00%	7,00%	2,00%	12,00%	0,80%	0,10%	0,70%	0,30%	0,00%
QL-3	7,00%	8,00%	3,00%	16,00%	15,00%	0,40%	2,00%	17,00%	4,00%	7,00%	0,70%	0,70%	0,10%	0,20%	0,00%
SQL-2	31,40%	4,87%	3,71%	0,09%	4,71%	0,12%	0,49%	2,20%	0,79%	1,88%	0,17%	0,47%	1,10%	11,30%	17,66%
SQL-3	25,31%	13,30%	0,58%	0,47%	14,84%	0,24%	1,10%	12,70%	0,36%	4,55%	0,36%	0,29%	1,92%	8,89%	0,28%
BRN-2	35,00%	21,00%	6,00%	6,00%	10,00%	0,20%	0,70%	3,00%	1,00%	8,00%	0,40%	0,40%	0,50%	0,30%	0,00%
SBRN-1	29,44%	19,59%	1,26%	0,09%	11,97%	0,10%	0,23%	1,63%	0,22%	2,80%	0,19%	0,54%	0,71%	22,64%	0,25%
HA-1	48,00%	16,00%	9,00%	9,00%	4,00%	3,00%	1,00%	1,00%	1,00%	0,20%	2,00%	0,70%	0,70%	0,30%	0,00%
HA-2	50,00%	21,00%	9,00%	6,00%	1,00%	0,20%	0,60%	2,00%	2,00%	1,00%	3,00%	0,90%	0,50%	0,20%	0,00%
HA-3	24,00%	20,00%	8,00%	3,00%	14,00%	13,00%	0,00%	0,00%	2,00%	5,00%	0,70%	1,00%	0,50%	0,20%	0,00%
SHA-1	63,17%	4,47%	0,53%	0,05%	17,69%	0,10%	0,15%	1,77%	0,12%	2,25%	0,30%	0,47%	0,60%	2,25%	0,24%
SHA-2	42,43%	7,62%	0,54%	0,09%	16,86%	0,15%	0,31%	5,27%	0,24%	2,76%	0,29%	0,76%	1,68%	3,78%	0,25%
SHA-3	43,74%	9,39%	5,90%	0,06%	20,55%	0,09%	0,15%	2,58%	0,22%	3,36%	0,33%	1,42%	0,52%	3,52%	0,09%
PL-1	28,00%	17,00%	5,00%	3,00%	11,00%	2,00%	0,80%	14,00%	1,00%	3,00%	4,00%	0,70%	2,00%	0,20%	0,00%
PL-2	29,00%	20,00%	4,00%	4,00%	15,00%	2,00%	0,90%	7,00%	1,00%	5,00%	0,90%	2,00%	2,00%	0,20%	0,00%
PL-3	34,00%	26,00%	5,00%	0,80%	10,00%	2,00%	0,50%	6,00%	0,60%	5,00%	1,00%	1,00%	3,00%	0,10%	0,00%
SPL-2	76,77%	5,70%	0,31%	0,07%	4,24%	0,21%	0,18%	1,92%	0,10%	1,94%	0,19%	0,43%	0,61%	2,82%	0,06%
SPL-3	69,79%	4,52%	1,25%	0,06%	6,10%	0,24%	0,32%	1,72%	0,23%	2,28%	0,30%	0,74%	1,00%	4,40%	0,13%

Muestra	Тіро	Laguna	EPS	EPS+Ag	EPS+Sn	EPS+Cr	EPS+As	EPS+Zn	EPS+Fe
QL-1	Tapete microbiano	Aguas de Quelana	0.14	0	0	0	0	0	0
QL-2	Tapete microbiano	Aguas de Quelana	0.24	0.09	0.04	0	0	0	0
QL-3	Tapete microbiano	Aguas de Quelana	0.11	0.04	0	0.04	0	0	0.02
SQL-2	Sedimento	Aguas de Quelana	0.03	0	0	0	0	0	0
SQL-3	Sedimento	Aguas de Quelana	0.06	0	0	0	0	0	0
BRN-2	Endoevaporito	Barros Negros	0.00	0	0	0	0	0	0
SBRN-1	Sedimento	Barros Negros	0.05	0	0	0	0	0	0
HA-1	Estromatolito	Chaxa	0.00	0	0	0	0	0	0
HA-2	Estromatolito	Chaxa	0.05	0	0	0.01	0	0	0
HA-3	Estromatolito	Chaxa	0.01	0	0	0	0	0	0
SHA-1	Sedimento	Chaxa	0.00	0	0	0	0	0	0
SHA-2	Sedimento	Chaxa	0.04	0	0	0	0	0	0
SHA-3	Sedimento	Chaxa	0.00	0	0	0.14	0	0.09	0
PL-1	Tapete microbiano	Puilar	0.00	0	0	0.00	0	0	0
PL-2	Estromatolito	Puilar	0.16	0.12	0	0.02	0	0	0
PL-3	Tapete microbiano	Puilar	0.13	0.09	0	0	0.07	0	0
SPL-2	Sedimento	Puilar	0.23	0	0	0	0	0	0.03
SPL-3	Sedimento	Puilar	0.05	0	0	0	0	0	0

Anexo 3. Resultados análisis de EPS por muestra

Anexo 4. Parámetros en Agua superficial para cada Laguna determinados con Standard Methods for the examination of water and waste water 23th Edition 3114 B por el centro de ciencias ambientales EULA.

Parámetros en Agua Superficial	Unidad	Laguna Chaxa	Laguna Barros Negros	Laguna Aguas de Quelana	Laguna Puilar
Arsénico Total	mg/l	1,6	2,3	4,3	2,7
Calcio Total	mg/l	720,1	1288,5	989	160,7
Cloruro	mg/l	32445	46118	60659	7892,15
Conductividad	mS/cm	87,6	114,8	139	25
Dureza Total	-	9987,1	15827,6	14996,5	2443,9
Fosfato	mg/l	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Magnesio Total	mg/l	1990,7	3065,5	3045,2	496,5
Nitrógeno Amoniacal	mg/l	0,19	0,15	0,07	<0,02
Potasio Total	mg/l	2978,5	4720,3	7022,9	885,8
Silicio Disuelto	mgSi/l	13,7	13,2	8,24	23,7
Sodio Total	mg/l	19404,7	33191	22806,7	4481,8
Sulfato	mg/l	3540	6027	5188	977,65
Turbiedad	NTU	19	4	12	9
Alcalinidad	mg/l	546	510	388	324
Bicarbonatos	mg CaCO ₃ /L	426	489	216	184
Carbonatos	mg CaCO ₃ /L	120	212	172	140

Laguna	Temperatura (°C)	рН	Hora
Chaxa	7.7	7.93	9:00
Puilar	18.4	8.55	16:57
Barros Negros	16.1	7.87	11:20
Aguas de Quelana	26	7.9	14:17

Anexo 5. Datos físico-químicos de temperatura y pH. La diferencia de temperatura es debido a la hora de medición, normalmente debiese hacerse a medio día (15°C).


Anexo 6. Correlograma completo con método de Spearman. Desarrollado en Rstudio.